

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLÉMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 18. Oktober 1935

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
N. FEDOTIEFF und R. KINKULSKY-Leningrad: Elektrolytische Nickelabscheidung aus Nickelchloridlösungen. Mit 17 Figuren im Text. (6. Juli 1935.)	337
ERHARD GRUNER - Dresden: Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikaten. IX. Über den silikatischen Anteil der Ultramarine. Mit 3 Figuren im Text. (20. August 1935.)	351
ERHARD GRUNER und JOHANNES FÖRSTER-Dresden: Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikaten. X. Das System Ultramarinsilikat/Schwefel. Mit 4 Figuren im Text. (20. August 1935.)	369
P. SALDAU und F. SCHAMRAY-Moskau und Leningrad: Gleichgewichtsdigramm des Systems Magnesium-Lithium. Mit 9 Figuren im Text. (14. August 1935.)	388
A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN und F. STASTNY-Brünn: Über die Selbstzersetzung von Polythionatlösungen. Mit 3 Figuren im Text. (21. August 1935.)	399
G. P. LUTSCHINSKY-Moskau: Über gemischte Polyhalogenide des Titans. (Unter Mitwirkung von A. I. LICHATSCHewa.) Mit einer Figur im Text. (12. August 1935.)	420

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- G. P. LUTSCHINSKY und A. J. LICHATSCHewa: Die thermische Analyse des Systems $\text{POCl}_3\text{--SO}_2\text{Cl}_2$. (26. September 1935.)
- M. DEZELIĆ: Die Schmelzkurve der Mischungen von schwerem Wasser und Wasser. Das Lösungsgewicht im System schweres Wasser-Wasser. (1. Oktober 1935.)
- R. SCHWARZ und G. TRAGESER: Über die Synthese des Propyllits. (2. Oktober 1935.)
- H. DITZ und R. HELLEBRAND: Die Rhodanid-Acetonreaktion zum Nachweis sehr geringer Mengen Kobalt neben Eisen. (2. Oktober 1935.)
- H. DITZ: Die Bildung von „Persilikat“. (Bemerkungen zu der Abhandlung von F. KRAUSS und C. OETTNER. (2. Oktober 1935.)
- O. HÖNIGSCHMID, K. WINTERSBERGER und F. WITTNER: Revision des Atomgewichtes des Germaniums. I. Analyse des Germaniumtetrabromides. (3. Oktober 1935.)
- O. HÖNIGSCHMID und R. SCHLEE: Revision des Atomgewichtes des Tantals. Analyse des Tantalpentachlorides. (3. Oktober 1935.)
- J. JANICKUS: Über die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bisulfidlösungen. (3. Oktober 1935.)
- G. JANDER und H. BANTHIEN: Über amphotere Oxydhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen. 30. Mitteilung. Über Iso- und Heteropolywolframsäuren insonderheit den Bildungsmechanismus der Arsen- und Phosphorwolframsäuren. (5. Okt. 1935.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 224, Heft 4

18. Oktober 1935

Elektrolytische Nickelabscheidung aus Nickelchloridlösungen

Von N. FEDOTIEFF und R. KINKULSKY¹⁾

Mit 17 Figuren im Text

Das Studium der elektrolytischen Nickelabscheidung aus Nickelchloridlösungen wurde von uns aufgenommen mit der Absicht der Verwendung von Chlor bei der Metallurgie des Nickels.

Durch Behandlung des Nickeleisensteins mit trockenem Chlorgas bei erhöhter Temperatur gelingt es, diesen in Nickel- und Eisenchlorid überzuführen und sodann durch Verdampfung die Chloride voneinander zu trennen²⁾. Für die Gewinnung des metallischen Nickels und die Regenerierung des verbrauchten Chlors erweist sich die Elektrolyse mit unlöslichen Elektroden als die praktisch geeignetste Methode.

Literaturangaben über die Elektrolyse von NiCl_2 -Lösungen finden sich in den Lehrbüchern der Galvanoplastik. Nach PFANHAUSER³⁾ erhält man dicke Nickelschichten, wenn man der NiCl_2 -Lösung äthylschwefelsaures Natrium zugibt. ENGELHARDT⁴⁾ wendet zu demselben Zweck ein Gemisch von NiCl_2 - und NH_4Cl -Lösung als Elektrolyt an. Ferner wird in einer Abhandlung von HABER⁵⁾ über metallurgische Prozesse im Großbetriebe auf die Verwendung von unlöslichen Anoden und die Regenerierung des Chlors hingedeutet. Analoge Angaben finden sich bei PROST⁶⁾. Experimentelle Untersuchungen über die Raffination des Ni in Nickelchloridlösungen sind von BOGITSCH⁷⁾ ausgeführt worden. Er benutzte hierbei als Elektrolyt eine neutrale Lösung von NiCl_2 mit einem Gehalt von 120 g NiCl_2 im Liter. Die Elektrolysentemperatur betrug 35°. Als Kathoden dienten Nickel-

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript übersetzt von J. PINSKER-Berlin.

²⁾ G. URASOW u. I. MOROSOW, Die Bearbeitung des Nickeleisensteins mit Chlor. Erscheint demnächst im Journal „Zwetnije Metalli“ (russ.).

³⁾ W. A. F. PFANHAUSER, Galvanotechnik, S. 768 (1928).

⁴⁾ V. ENGELHARDT, Techn. Elektrochem. I. B, III. T., S. 207.

⁵⁾ F. HABER, Z. Elektrochem. 9 (1903), 394.

⁶⁾ E. PROST, Metallurgie des Metaux autres que le fer (1924).

⁷⁾ B. BOGITSCH, Compt. rend. 188 (1929), 328—329.

draht von 0,5 mm Durchmesser. Es gelang ihm auf diese Weise, Nickelschichten von 10—25 mm Dicke auf der Kathode zu erhalten. Um das Diffundieren der Beimengungen, die im Anodenmaterial vorkommen, zu verhindern, wurde die Elektrolyse mit Hilfe eines Diaphragmas ausgeführt und der Elektrolyt mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ von Eisen befreit.

Ein umfangreiches Material, vorwiegend theoretischer Art, besitzen wir in dem Lehrbuch von FOERSTER¹⁾. Dort werden die besonderen elektrochemischen Eigenschaften des Nickels im Zusammenhang mit seiner erheblichen chemischen Polarisierung und seiner Wasserstoffüberspannung sehr eingehend charakterisiert. FOERSTER hat auch das Potential des Nickels bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen gemessen; den größten Teil der Messungen hat er in NiCl_2 -Lösungen ausgeführt.

Indessen fehlen in sämtlichen Quellen, die uns zur Verfügung standen, jegliche mehr oder weniger ausführliche Hinweise auf die Bedingungen, unter denen die Elektrolyse in Großbetrieben vor sich gehen kann; es sind auch keine Angaben über Strom- und Energieausbeuten vorhanden.

Für die Auffindung der günstigen Bedingungen für die Elektrolyse war es in erster Linie notwendig, die Löslichkeit des NiCl_2 und die Leitfähigkeit seiner Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zu kennen. Die Löslichkeit des NiCl_2 wurde von ETARD²⁾ im Intervalle 10—96°, und in der letzten Zeit noch sorgfältiger von BOYE³⁾ gemessen. BOYE bestimmte auch die Umwandlungspunkte der NiCl_2 -Hydrate.

Die Untersuchungen ergaben, daß NiCl_2 einen ziemlich hohen Löslichkeitsgrad besitzt, was die Konzentration des Elektrolyts in weiten Grenzen zu variieren gestattet. Die Versuchsergebnisse von BOYE (im Intervalle 0—117,9°) sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Über die Leitfähigkeit der NiCl_2 Lösungen besitzen wir nur die Angaben von HEYDWEILLER für die Temperatur 18°⁴⁾. Da nun für die elektrolytische Gewinnung des Ni höhere Temperaturen vorteilhafter sind, haben wir die Leitfähigkeit bei 19,5, 40, 55, 65 und 80° bestimmt⁵⁾. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

¹⁾ F. FOERSTER, Elektrochem. wäßriger Lösungen (1922), 355.

²⁾ A. ETARD, Ann. chim. phys. (7) **2** (1894), 545.

³⁾ E. BOYE, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 29.

⁴⁾ A. HEYDWEILLER, in: LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Aufl.) II, 1086.

⁵⁾ Ein großer Teil der Messungen wurde vom Kiewer Polytechn. Inst. N. SCHARGEI ausgeführt.

In der Figur sind noch die Ergebnisse von HEYDWEILLER aufgetragen; sie stimmen mit den unsrigen gut überein. Vergleichshalber haben wir die Leitfähigkeitskurve der NiSO_4 -Lösungen nach den Daten von KLEIN¹⁾ konstruiert. Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Leitfähigkeit der NiCl_2 -Lösungen bedeutend höher als die der NiSO_4 -Lösungen. Das Maximum der Leitfähigkeit der NiCl_2 -Lösungen bei 60° entspricht einer Konzentration von etwa 145 g Ni im Liter Lösung. Die Messungen wurden mit der Leeds-Northrupbrücke ausgeführt.

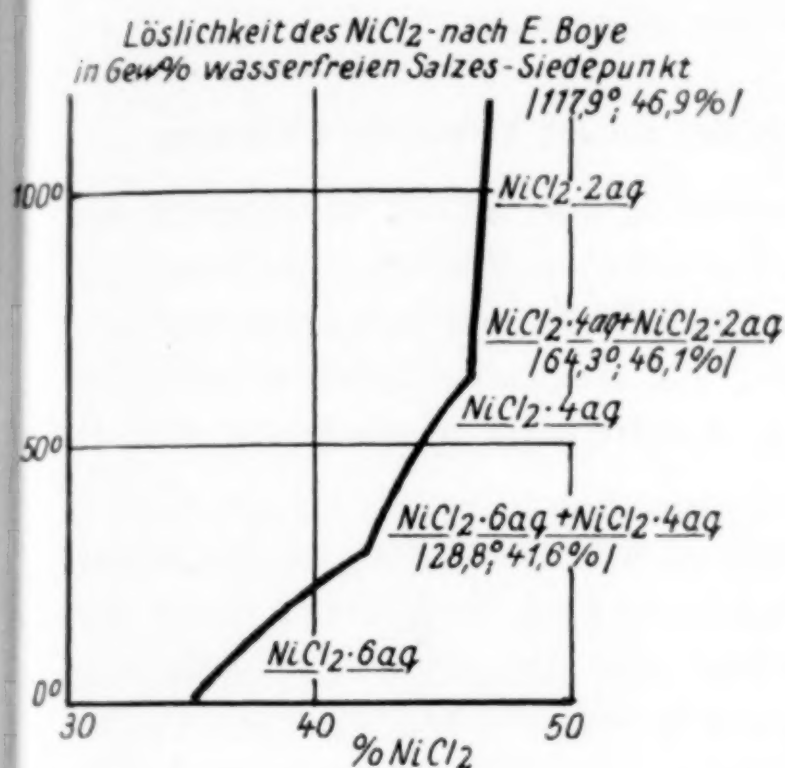


Fig. 1

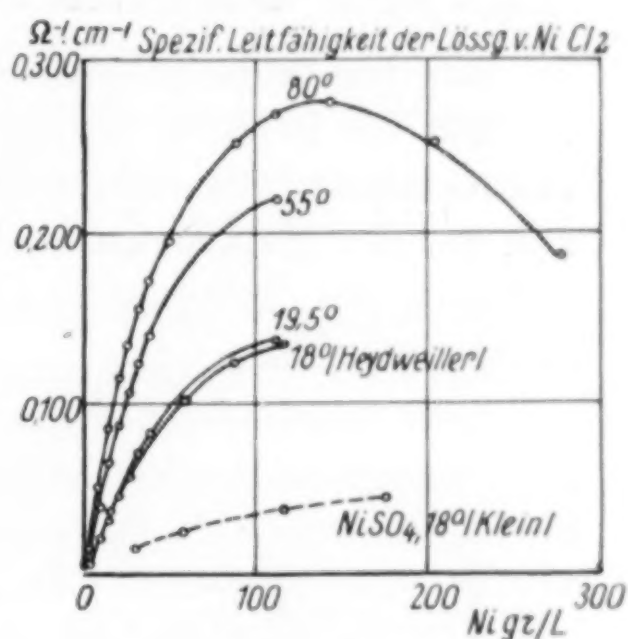


Fig. 2

Die Azidität der bei der Arbeit benutzten Lösung entsprach 6,6 pH (gemessen nach der Chinhydronmethode ohne Abzug der Salzkorrektur).

Nach Beendigung dieser Vorarbeit haben wir die Versuche über die Elektrolyse vorgenommen mit dem Zweck, den Einfluß der Azidität, der Konzentration, der Temperatur des Elektrolyten und der Kathodenstromdichte auf den Verlauf des Vorganges näher zu erforschen.

Die Elektrolyse geschah in Glasgefäßen. Als Diaphragma dienten poröse Tonzylinder, als Anoden Graphit- und als Kathoden Nickelbleche.

Das Volumen des Anoden- und Kathodenraumes betrug im Mittel etwa 200 cm³.

¹⁾ E. KLEIN, in: LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Aufl.) II, 1073.

Erwärmt wurde der Elektrolyt mit Hilfe eines Wasserbades. Er wurde aus reinem kristallisierten, kobalt- und eisenfreiem Nickelchlorid hergestellt.

Der Nickelgehalt wurde meistens aus dem nach der Methode von VOLHARD gefundenen Chlor ermittelt.

Die elektroanalytischen Kontrollbestimmungen des Nickels ergaben völlige Übereinstimmung¹⁾. Die Azidität des Elektrolyten wurde, wie schon erwähnt, elektrometrisch, und zwar mit Hilfe von Kalomel- und Chinhydronelektroden gemessen.

1. Einfluß der Azidität des Elektrolyten auf den Verlauf der Elektrolyse

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Ni hat bekanntlich die Azidität des Elektrolyten einen wesentlichen Einfluß sowohl auf die Stromausbeute, als auch auf die Qualität des Kathodenniederschlags und auf das Kathodenpotential²⁾. Bei steigender Azidität wird das Potential des Wasserstoffs edler, wodurch die Abscheidung von H begünstigt wird.

Setzt man andererseits bei sonst gleichen Bedingungen den Säuregrad unter eine gewisse Grenze herab, so wird die Kathode durch das niedergeschlagene Ni(OH)_2 (gebildet aus den nach der Entladung von H^+ freigewordenen OH^- -Ionen) beeinträchtigt. Für die Untersuchung des Einflusses der Azidität auf den Elektrolysegang haben wir die Versuche Nr. 1—6 mit den folgenden pH -Werten angestellt: 2,9—3,6—4,6—5,8—6,0—6,5. Der Säuregrad wurde durch Zugabe von HCl aufrechterhalten und elektrometrisch kontrolliert. Die Elektrolyse erfolgte bei einer Temperatur von 60° , einer Konzentration von 40—42 g Ni im Liter und einer Stromdichte von 0,33 Amp./dm².

Die Ergebnisse der Versuche 1—6 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß mit abnehmender Azidität die Stromausbeute zunimmt und der Energieverbrauch sich dabei verringert. In dieser Hinsicht ist es also vorteilhaft, mit möglichst hohen pH -Werten zu arbeiten.

¹⁾ Da der Säuregrad des Elektrolyten bei sämtlichen Versuchen $n/1000\text{-HCl}$ nicht überstieg, so ist der Fehler bei der Umrechnung des Ni aus dem Chlorgehalt verschwindend klein.

²⁾ F. FOERSTER, Elektrochemie wäßriger Lösungen (1922), 366.

Tabelle 1
Einfluß der Azidität
Temperatur 80°C. Kathodische Stromdichte $D_K = 0,38 \text{ Amp./dm}^2$,
Elektrodenabstand = 5 cm

Vers.-Nr.	p_H	Konz. g Ni/l	Spannung in Volt	Gewicht der Kathode in g	Strom- ausbeute in %	Energieverbr. in kWhSt. pro t Ni	Beschaffenheit des Kathodenniederschlags
1	2,9	42	1,9	1,687	95,2	1840	Ein Teil der Kathode ist bedeckt mit feinen Flecken; ungleichmäßig.
2	3,6	40	1,9	1,006	96,2	1800	Grau, matt, wenig dunkle Flecken.
3	4,6	42	1,9	1,017	97,1	1790	Hell, matt, große Anzahl dunkler Flecken.
4	5,8	41	1,9	0,776	97,8	1780	Silberähnlich, von feiner Struktur; die Vertiefungen sind zahlreicher und feiner.
5	6,0	42	1,82	1,773	98,5	1760	Silberähnlich, gleichmäßige Oberfläche.
6	6,6	42	1,9	0,787	99,2	1750	„ „ „

Was die Eigenschaften des Kathodenniederschlags betrifft, so zeigen unsere Versuche, daß unter den angegebenen Bedingungen die besten Resultate bei p_H 6—6,5 erzielt werden.

Daß der Kathodenniederschlag bei sinkender Azidität bessere Eigenschaften bekommt, läßt sich nach O'SULLIVAN¹⁾ durch die Einwirkung kolloider Hydroxyde oder basischer Nickelsalze, die sich im kolloiden Häutchen bilden, erklären. Eine Stütze für diese Annahme sieht er in dem Vorhandensein von Sauerstoff in dem Kathodenniederschlag.

Nach FOERSTER soll die H-Absorption einen großen Einfluß auf die Struktur der Nickelniederschläge haben, weil der absorbierte Wasserstoff innere Spannungen im Metall hervorruft. Bei erheblicher Wasserstoffaufnahme erhält der Niederschlag eine sehr feine Struktur (spiegelnde Oberfläche).

Bei steigender Temperatur sinkt der Wasserstoffgehalt im Niederschlage, und die Struktur der Kathode wird grobkörnig-kristallinisch (matt), durchquert von feinen Vertiefungen, deren Zustandekommen höchstwahrscheinlich auf die Bildung von Wasserstoffbläschen zurückzuführen ist, die einer normalen Nickelabscheidung entgegenwirken.

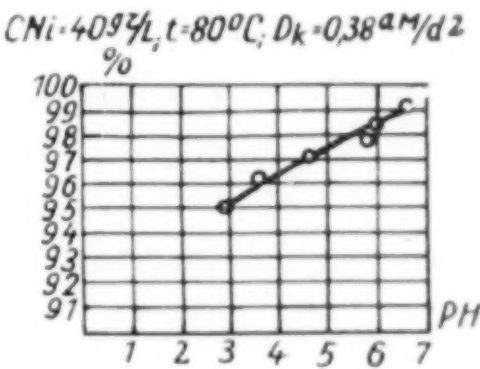


Fig. 3. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Azidität des Elektrolyten

¹⁾ J. B. O'SULLIVAN, Trans. Faraday Soc. 26 (1930), 89—93.

Fig. 4 zeigt einen Teil der Kathode aus dem Versuch 3, auf der die Vertiefungen das Aussehen von Gasbläschen vortäuschen.

Die größte Menge Vertiefungen beobachtet man bei einem $p_H = 5,3$; ihre Zahl wird sowohl bei steigender als auch bei sinkender Azidität geringer. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß bei geringer

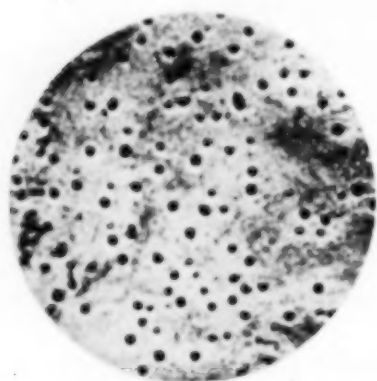


Fig. 4. Teil von Kathode
des Versuches 3
(Vergr. 3 \times)

Azidität die Wasserstoffentladung fast vollständig aufhört (was durch die erhöhte Stromausbeute bis zu 99,2% bestätigt wird); bei höherem Säuregehalt ist die Wasserstoffentwicklung so stark, daß ein längeres Verbleiben der Gasbläschen auf der Kathode verhindert wird. Ferner ist aus den Tabellen zu ersehen, daß die Badspannung bei sämtlichen Versuchen die gleiche blieb in Übereinstimmung mit den Angaben von S. TRIANDAFIL¹⁾ und S. GLASSTONE²⁾, daß bei einer Temperatur

des Elektrolyten von 75—100° die Azidität (im Intervalle p_H 1,0—6,0) fast ohne Einfluß auf das Nickelpotential ist.

2. Einfluß der Stromdichte auf den Verlauf der Elektrolyse

Der Einfluß der Stromdichte wurde in den Versuchen 7—15 bestimmt und zwar bei: 0,33, 0,52, 0,75, 1,1, 1,4, 1,5, 4,5, 8,2 16,0 Amp./dm². Die Versuchstemperatur betrug 80°, die Konzentration 40—42 g Ni/Liter, und die Azidität entsprach $p_H = 5,0$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Versuche ergaben, daß die Stromdichte unter den angegebenen Bedingungen ohne Einfluß auf die Ausbeute an Nickel ist (die Schwan-

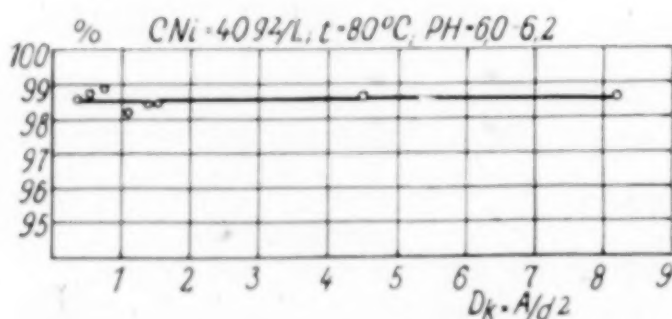


Fig. 5. Abhängigkeit der Stromausbeute
von der Stromdichte

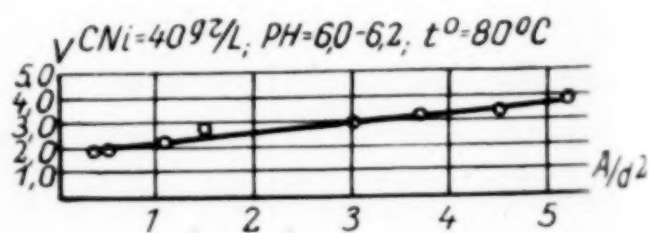


Fig. 6. Abhängigkeit der Spannung
des Elektrolyten von der Stromdichte

kungen liegen in den Fehlergrenzen). Die Badspannung und folglich der Energieverbrauch steigen mit steigender Stromdichte (vgl. Fig. 5 und 6). Die Beschaffenheit des Kathodenniederschlags bleibt selbst

¹⁾ S. TRIANDAFIL, Compt. rend. 180 (1925), 737.

²⁾ S. GLASSTONE, J. chem. Soc. London 1926, 2887—2897.

Tabelle 2
Einfluß der Stromdichte
Temperatur 80° C. $P_H = 6,0$. Elektrodenabstand = 5 cm

Vers.-Nr.	Stromdichte auf d. Kath. in Amp./dm ²	Konz. g N/iL	Spannung in Volt	Gewicht der Kathode in g	Stromaus- beute in %	Energieverbr. in KWSt. auf 1 t Ni	Beschaffenheit des Kathodenniederschlags
1	2	3	4	5	6	7	8
7	0,38	42	1,8	1,773	98,5	1650	Silberähnlich, etwas matt, ohne Defekt.
8	0,52	42	1,9	1,774	98,7	1760	Desgleichen.
9	0,75	42	1,84	1,780	98,9	1700	Silberähnlich, eine geringe Menge nicht tiefer Wasserstoff,,punkte“.
10	1,1	41	2,2	1,880	98,2	2020	Desgleichen.
11	1,4	41	—	2,141	98,4	—	„
12	1,5	49	2,6	1,883	98,4	2410	„
13	4,5	42	3,4	1,657	98,7	3150	Silberähnlich, ohne Defekt.
14	8,2	40	—	1,752	98,5	—	Der mittlere Teil der Kathode von Versuch Nr. 13 (die Ränder des Niederschlags sind dunkel geworden).
15	16,0	40	—	—	—	—	Außer einem kleinen Teil des unteren Teils der Kathode (15% der Oberfläche des Niederschlags) vollkommen schwarz.

bei Anwendung von Stromdichten bis zu 4,5 und vielleicht bis zu 6 Amp./dm² unverändert. Unbegreiflich ist das Auftreten von Wasserstoffbläschen auf der Kathode bei den Stromdichten 0,75—1,5 Amp./dm². Es ist möglich, daß diese Erscheinung mit der starken Wasserstoffabscheidung pro Flächeneinheit der Kathode im Zusammenhang steht.

Der geringe Einfluß der Stromdichte auf die Nickelausbeute läßt sich wohl erklären durch die Beziehungen, die zwischen dem kathodischen Potential des Nickels und dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs unter den obigen Versuchsbedingungen obwalten. Wie bekannt¹⁾, verläuft die Potentialkurve des Wasserstoffs bei steigender Stromdichte weniger steil als die des Nickels, und folglich sind die Bedingungen für die Abscheidung des letzteren viel günstiger. Indessen tritt diese Erscheinung bei niedrigen Temperaturen und bei höherem Säuregehalt viel deutlicher hervor. Die Abhängigkeit des Abscheidungspotentials des Nickels von der Stromdichte, von der Temperatur und dem Säuregrad ist von GLASSTONE und TRIANDAFIL²⁾ eingehend untersucht worden.

¹⁾ G. GRUBE, Grundz. d. Elektroch. (1930), 178.

²⁾ S. TRIANDAFIL, Compt. rend. 178 (1924), 1973.

3. Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf den Verlauf der Elektrolyse

Der Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf den Elektrolysegang ergibt sich aus den Versuchen 15—20. Es wurde mit folgenden Konzentrationen gearbeitet: 7,9; 20,5; 31,8; 40,0; 73,0 g Ni im Liter.

Tabelle 3

Einfluß der Konzentration

Temperatur 80° C. Stromdichte = 0,38 Amp./dm². Elektrodenabstand = 5 cm

Vers.-Nr.	g Ni/l	P_H	Spannung in Volt	Gewicht der Kathode in g	Strom- ausbeute in %	Energieverbr. in kWSt. auf 1 t Ni	Beschaffenheit des Kathodenniederschlags
1	2	3	4	5	6	7	8
16	7,9	6,0	2,0	1,075	96,7	1890	Die Oberfläche der Kathode ist be- deckt mit einem hellgrünen Hydrat- häutchen. Geringer Niederschlag des Ni in Form kleiner Körnchen.
17	20,5	6,1	2,0	1,666	97,8	1870	Niederschlag des Ni bedeutend mehr. Es sind aber viel Hydrathäutchen vorhanden. Niederschlag ungleich- mäßig.
18	31,8	6,1	2,0	1,089	97,9	1860	Silberähnlich. Niederschlag ohne Flecke. Eine große Menge Wasser- stoff„punkte“.
19	20,0	6,0	1,8	1,773	98,5	1670	Silberähnlich, etwas matt, ohne Defekt.
20	73,0	6,0	1,8	1,673	98,4	1680	Dasselbe, aber eine geringe Zahl flacher Wasserstoffvertiefungen.

Die Tabelle zeigt, daß mit steigender Nickelkonzentration die Stromausbeute steigt und die Spannung sinkt (Fig. 7 und 8). Dem-

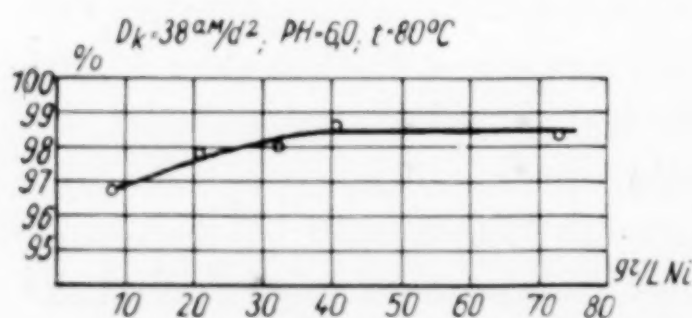


Fig. 7. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Konzentration der Elektrolyten

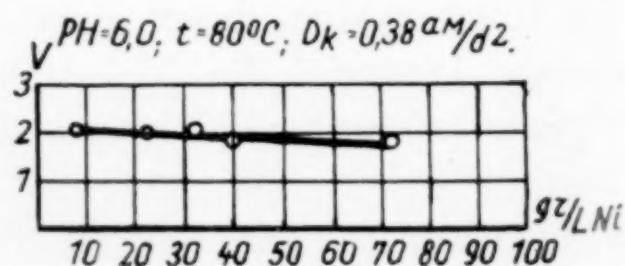


Fig. 8. Abhängigkeit der Spannung von der Konzentration der Elektrolyten

entsprechend verringert sich der Energieverbrauch. Die höchste in unseren Versuchen angewandte Konzentration betrug 73 g Ni im Liter und, obwohl die Löslichkeit des NiCl_2 noch höhere Konzentrationen gestattet, haben wir doch die obige gewählt, weil die Verwendung noch höherer Konzentrationen gewisse Nachteile mit sich

bringt (Vergrößerung des toten Ni-Vorrats im Elektrolyten). Lediglich mit Rücksicht auf den Energieverbrauch kann man mitunter Elektrolyte mit 145 g Ni im Liter verwenden, weil sie unter den NiCl_2 -Lösungen die maximale Leitfähigkeit bei 60° besitzen. Die untere Grenze der zulässigen Konzentrationen liegt bei 40 g Ni/Liter und ist durch die Beschaffenheit des Kathodenniederschlags bedingt. Bei vermindertem Nickelgehalt bis zu 20,5 g/Liter beginnt selbst bei höherer Temperatur und geringerer Stromdichte die Ausscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (oder basischer Salze) auf der Kathode (FOERSTER, S. 366). Bei noch geringeren Konzentrationen überzieht sich fast die ganze Kathode mit einer $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Schicht, und nur an manchen Stellen findet die Abscheidung von reinem Metall statt.

Ein Teil der Kathodenoberfläche, die wir bei der Konzentration 7,9 g/Liter erhielten, ist auf Fig. 9 dargestellt. (Es sind einzelne Nickelauswüchse sichtbar.)



Fig. 9. Kathode von Vers. 16. (Verg. 3×)

4. Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Elektrolyse

Die Versuche 21—26 wurden bei 60, 40, 55, 70, 80 und 88° ausgeführt.

Tabelle 4

Einfluß der Temperatur

Stromdichte = 0,38 Amp./dm². Elektrodenabstand = 5 cm

Vers.-Nr.	°C	Konz. g Ni/L	P_H	Spannung in Volt	Gewicht der Kathode in %	Strom- ausbeute in %	Energieverbr. in kWSt. auf 1 t Ni	Beschaffenheit des Kathodenniederschlags
21	20	40	6,0	2,5	—	—	—	Oberfläche der Kathode bedeckt mit dunkelgrünen Hydrathäutchen.
22	40	41	6,3	2,2	0,726	98,9	2000	Silberähnlicher Niederschlag; zahlreiche Wasserstoff„punkte“, die an dem unteren Teil der Kathode zahlreicher und größer sind.
23	55	42	6,2	2,0	1,7594	98,9	1850	Glänzender Niederschlag. Am Rande sind Risse und Abblätterungen, geringe Anzahl Wasserstoffvertiefungen.
24	70	42	6,0	1,9	0,570	98,5	1760	Silberähnlich, etwas matt, ohne Defekt.
25	80	42	6,0	1,8	1,773	98,5	1670	„ „ „ „ „
26	88	42	6,0	1,8	0,570	97,8	1680	Desgleichen, aber die Kathode ist zum Teil von dem Niederschlag nicht bedeckt.

Aus den Versuchen geht hervor, daß mit steigender Temperatur des Elektrolyten die Ausbeute an Nickel unerheblich kleiner wird, aber gleichzeitig damit wird infolge beträchtlicher Spannungsabnahme der Energieverbrauch pro Gramm Ni geringer (vgl. Fig. 10 und 11). Somit erweist sich vom Standpunkt der Ökonomie der elektrischen Energie Temperaturerhöhung als günstig. (Bei der Bestimmung des

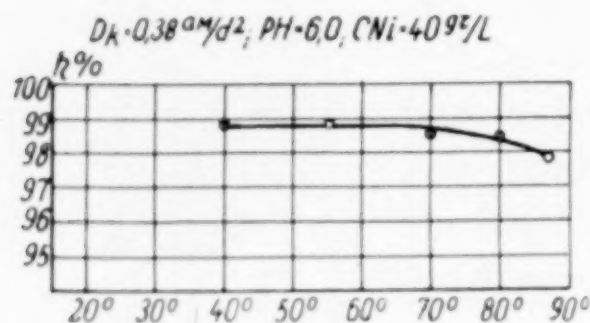


Fig. 10. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur

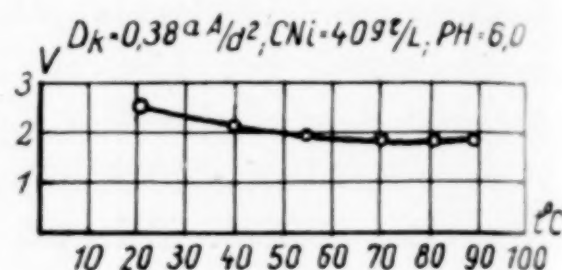


Fig. 11. Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur

Temperaturoptimums muß natürlich der Verbrauch an Wärme für die Heizung des Elektrolyten mit gerechnet werden.)

Unter den geschilderten Versuchsbedingungen macht sich der Einfluß der Temperatur auf die Beschaffenheit des Kathodenniederschlags bereits bei 70° bemerkbar. Bei 55° und 40° weisen die Niederschläge Defekte auf, aber das abgeschiedene Metall ist noch ziemlich gut. Bei 20° sieht man auf der Kathode nur dunkelgrüne Hydrathäutchen bei völliger Abwesenheit von metallischem Nickel.

Bemerkenswert ist das Auftreten von Rissen auf der Kathode beim Versuch 23. Nach FOERSTER steht diese Erscheinung (in eisenfreiem Elektrolyt) im Zusammenhang mit der vom Metall aufgenommenen Wasserstoffmenge, und diese Menge steigt mit sinkender Temperatur.

Daß die Kathode des Versuchs 22 keine Risse aufweist, obwohl die Temperatur hierbei um 15° niedriger war, läßt sich wohl durch die geringe Dicke des Kathodenniederschlags erklären (das Gewicht der Kathode war beim Versuch 22 0,73 g, beim Versuch 23 1,75 g). Die Abscheidung von Hydraten bei 20° bestätigt wiederum unsere Annahme, daß die Azidität einen viel größeren Einfluß bei niedrigen Temperaturen als bei höheren hat.

Die 3fach vergrößerte Kathode des Versuchs 22 wird in Fig. 12 gezeigt.

Um Kathoden von größerem Gewicht und von größerer Dicke zu erhalten und um den Verlauf des Vorganges bei längerer Versuchsdauer zu untersuchen, ließen wir die Elektrolyse 21 Stunden 10 Mi-

raten vor sich gehen, und zwar unter folgenden Bedingungen: Der Elektrolyt mit der ursprünglichen Konzentration von 40,0 g Ni/Liter floß ununterbrochen (mit der Geschwindigkeit 8,0 cm³/Minute) durch eine vorgewärmte Schlangenhöhre in den Kathodenraum hinein. Die Temperatur der Elektrolyse wurde zwischen 75 und 80° gehalten. Die Stromdichte betrug 4 Amp./dm², und der Säuregrad entsprach 6,1 p_H.



Fig. 12. Kathode von Versuch 22. (Vergr. 3 ×)

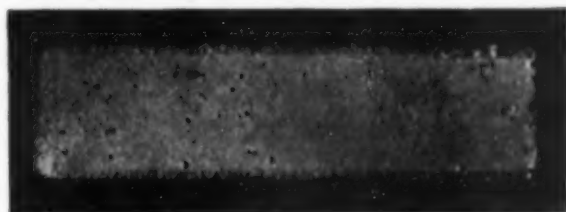


Fig. 13. Aussehen der Kathode nach längerer Elektrolysendauer

Nach Beendigung des Versuchs erhielten wir eine Kathode vom Gewicht 29,4 g bei einer Stromausbeute von 95,0%. Das äußere Aussehen des Kathodenniederschlags ist zufriedenstellend: es sind wenig Auswüchse vorhanden, die für elektrolytische Niederschläge typisch sind (Fig. 13). Die Analyse des Kathodenniederschlags ergab einen Gehalt von 99,9% Ni.



Fig. 15. Schliff der Kathode parallel zur Oberfläche der Auswüchse. (Vergr. 17 ×)

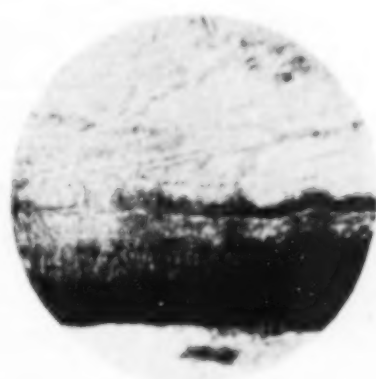


Fig. 15. Schliff der Kathode senkrecht zur Oberfläche. (Vergr. 80 ×)

Die mikroskopische Untersuchung der Schliffe (in senkrechter und paralleler Richtung) zeigt eine dichte mikrokristalline Struktur des Niederschlags ohne Einschlüsse fremder Stoffe¹⁾ (Fig. 14 und 15).

Die eigentümliche Struktur des Schliffs (parallel der Oberfläche der Kathode) ist entstanden durch die Reflexion der Lichtstrahlen

¹⁾ Interessante Angaben über die Mikrostruktur kathodischen Nickels finden sich bei MACNOUGHTON, Trans. Faraday Soc. 29 (1934), 729.

an den Kristallen, die die knospenartigen Auswüchse an der Kathode bilden. Die Schliffe wurden mit einem Gemisch von H_2SO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung geätzt.

Der Gehalt an Säure hat nach der Elektrolyse bedeutend zugenommen. Während die Wasserstoffzahl in der ursprünglichen Lösung vor der Elektrolyse 6,1 betrug, stieg sie nach der Elektrolyse auf $p_H = 1,3$, was für das durchgeflossene Volumen von 10 Litern eine Zunahme von 18 g HCl bedeutet. Diese Zunahme konnte nur dadurch zustande kommen, daß sich an der Anode außer Cl_2 noch O_2 (aus der Entladung von OH) abgeschieden hat. Diese Tatsache

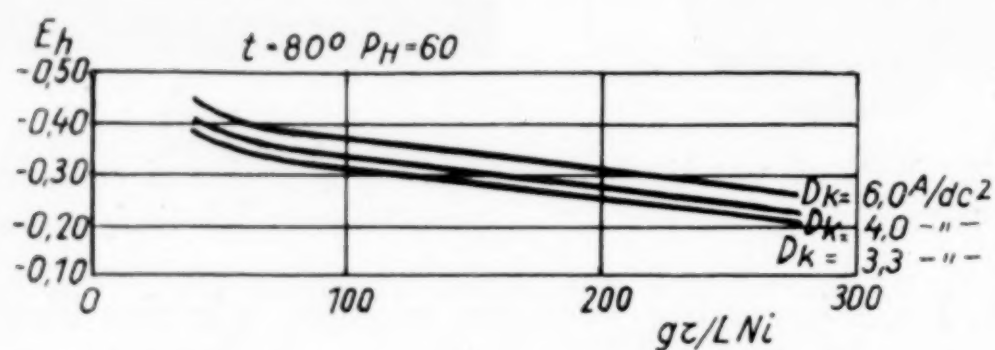


Fig. 16. Potential der Kathode in NiCl_2 -Lösung bei verschiedenen Stromdichten und Konzentrationen

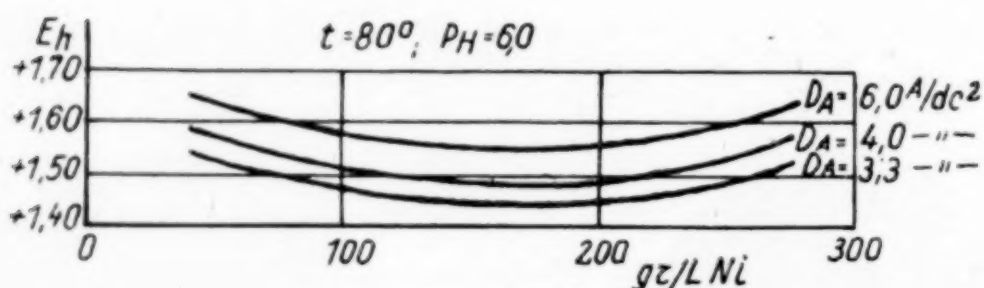


Fig. 17. Potential der Graphitanode in NiCl_2 -Lösung bei verschiedenen Stromdichten und Konzentrationen

ist für die Vorgänge an der Anode und Kathode von großer Wichtigkeit.

Die Neutralisation der Säure geschieht wohl am bequemsten durch Zugabe von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oder NiCO_3 . Zur Erhöhung der Chlorausbeute sind konzentrierte NiCl_2 - oder NaCl -Lösungen als Anolyt anzuwenden.

Für die Aufstellung der Bilanz der Spannung ist es nötig, den spezifischen Widerstand des Elektrolyten und der Diaphragmen, sowie das Kathoden- und Anodenpotential zu kennen. Der Widerstand der Diaphragmen hängt von ihrer Porosität ab. Der Widerstand der von uns angewandten Diaphragmen war 8–10mal größer als der Widerstand einer Elektrolytschicht von gleicher Dicke. In technischer Hinsicht sind die Diaphragmen aus säurebeständigem

Asbest¹⁾ und porösem Ebonit²⁾ am vorteilhaftesten. Der Widerstand der Ebonitdiaphragmen (mit dem Elektrolyten imprägniert) ist etwa 5,5—5 mal größer als der Widerstand einer Elektrolytschicht von derselben Dicke.

Die in der Literatur angeführten Werte für das kathodische Potential des Ni sind unter Bedingungen erhalten worden, die den unserigen nicht ganz entsprechen. Daher haben wir von neuem das kathodische Potential bei verschiedenen NiCl_2 -Konzentrationen (40 bis 278 g Ni), bei verschiedenen Stromdichten ($D_k = D_a = 3,3\text{—}6 \text{ Amp./dm}^2$) und unter Anwendung von Nickelkathoden und Graphitanoden bestimmt³⁾.

Die Meßergebnisse sind in Fig. 16 und 17 dargestellt.

Zusammenfassung

Auf Grund der angeführten Versuche kann man mit voller Sicherheit behaupten, daß die Gewinnung kompakter Kathodenniederschläge aus NiCl_2 -Lösungen (ohne Zugabe irgendwelcher Substanzen) keine Schwierigkeiten bietet.

Das Optimum der Azidität des Elektrolyten liegt bei 6,8—6,2 pH . Bei erhöhter Stromdichte (und bei konzentrierteren NiCl_2 -Lösungen) kann man den Säuregrad bis zu 1,3 pH heraufsetzen; dies hat aber eine Verminderung der Stromausbeute zur Folge.

Bei nicht zu hoher Ni-Konzentration kann die Stromausbeute, ohne den Kathodenniederschlag zu beeinträchtigen, bis zu 4,5 bis 6 Amp./dm^2 erhöht werden; allerdings ist hierbei mit einer Zunahme des Energieverbrauchs zu rechnen. Die Ni-Konzentration der Elektrolyte darf nicht unterhalb 40 g Ni/Liter herabgesetzt werden, sonst wird der Kathodenniederschlag beschädigt. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 70° und 80°.

Der Energieverbrauch für 1 Tonne ausgeschiedenen Ni hängt von den Versuchsbedingungen, in erster Linie von der Stromdichte ab (die übrigen Faktoren sind von unerheblichem Einfluß). Als Beispiel sei folgendes angeführt: Bei der Temperatur 60°, $\text{pH} = 5,0$ und bei der Konzentration 40 g Ni/Liter beträgt der Energieverbrauch bei der Stromdichte 1,5 Amp./dm^2 etwa 2,0 kW-Stunden, und bei der Strom-

¹⁾ Asbestdiaphragmen. Sammelwerke d. Staatl. Inst. f. angew. Chem., Lieferung 22.

²⁾ W. STENDER, J. JORNITZKI u. G. SABO, Säurebeständige Diaphragmen.

³⁾ Das Potential wurde auf „direktem“ Wege, und zwar durch Kompensation mit Hilfe einer Kalomelelektrode bestimmt.

dichte 4,5 Amp./dm² ist der Verbrauch auf 3,5 kW-Stunden gestiegen. Dagegen wird man in der Technik wegen des hohen Nickelpreises das Arbeiten mit hohen Stromdichten vorziehen, weil dadurch der Prozeß beschleunigt wird.

Die Elektrolyse der Nickelchloride hat gegenüber der der Sulfate mancherlei Vorzüge: Sie liefert reineres Metall (die Verunreinigung durch Schwefel ist hier ausgeschlossen) und verbraucht weniger elektrische Energie (bessere Leitfähigkeit und günstigeres Abscheidungspotential des Anions). Die Bearbeitung der Nickelerze durch Chlorierung und nachheriges Elektrolysieren der Chloride wird lohnend, wenn man Erze verarbeitet, die Edelmetalle enthalten (gleichzeitig mit Ni werden die Metalle der Platingruppe gewonnen).

Leningrad, Staatliches Institut für angewandte Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1935.

Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikaten. IX.¹⁾**Über den silikatischen Anteil der Ultramarine**

VON ERHARD GRUNER

Mit 3 Figuren im Text

A. Allgemeine Erscheinungen bei der Reaktion zwischen Ultramarin und geschmolzenen Alkalicyaniden

Trägt man blaues Ultramarin in kleinen Portionen in etwa die 20fache Menge über den Schmelzpunkt bis zur dunklen Rotglut erhitztes Kalium- oder Natriumcyanid ein (beide müssen weitgehend frei von Alkalicarbonaten sein), so reagiert es alsbald zu einem graugrünen, schließlich braunroten Körper, der sich nach dem Lösen der Schmelze in Wasser leicht absetzt und — vielfach im Gegensatz zu den Ultramarinen — mühelos filtrieren läßt. Schon während des Auswaschens mit Wasser, rascher aber beim Trocknen (mit Alkohol und Äther) geht die braunrote Färbung in ein Graugrün über, das sich beim längeren Stehen an der Luft noch wesentlich vertieft. Schmilzt man dieses Produkt noch öfter mit Alkalicyaniden, so wird es (nach dem Trocknen) immer heller, bis es schließlich in ein weißes Pulver übergegangen ist, das auch beim monatelangen Lagern an der Luft seine Farbe nicht mehr verändert. Die qualitative Untersuchung ergibt sofort, daß mit fortschreitender Entfärbung das Ultramarin immer schwefelärmer wird, und daß das weiße Endprodukt schwefelfrei ist oder höchstens noch Spuren von Schwefel enthält. Nahezu die gleichen Erscheinungen beobachtet man bei der Alkalicyanidschmelze des grünen Ultramarins.

Anders dagegen verhalten sich die violetten, roten und gelben Arten der Ultramarine. Während das violette Ultramarin nur anfänglich, beim Eintragen in das geschmolzene Alkalicyanid, sich blau färbt, beim längeren Schmelzen die blaue Farbe aber wieder verliert und derselben braunroten wie beim blauen und grünen Ultramarin Platz macht, ergeben die roten und gelben Arten bei der ersten

¹⁾ Nr. VIII. Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1934), 142.

Schmelze ein sehr beständiges und intensives Hellblau. Diese hellblauen Körper zeigen die üblichen Reaktionen eines blauen Ultramarins: Zersetzung mit verdünnten Säuren unter Entfärbung, Schwefelabscheidung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Das erscheint sehr auffällig, weil ja die roten und gelben Ultramarine beim Ansäuern zwar Schwefel abscheiden, aber statt Schwefelwasserstoff Schwefeldioxyd entwickeln. Die Alkalicyanidschmelze muß also eine tiefgreifende Veränderung des Schwefelanteiles dieser Ultramarinarten verursacht haben.

Schmilzt man diese aus Rot und Gelb erhaltenen hellblauen Farbkörper noch öfter mit Alkalicyaniden, so verhalten sie sich, trotz gleicher Reaktionen, doch anders als normales Blau: Sie geben bei der zweiten oder dritten Schmelze einen blauviolett-braunen Körper, bei den darauffolgenden Schmelzen aber entstehen (mit abnehmender Farbintensität mit der Anzahl der Schmelzen) pinkrote Produkte, die ebenfalls erst nach vielmaligem Schmelzen mit Alkalicyaniden vollständig entfärbt bzw. entschwefelt werden können. Beim langen Stehen an der Luft nehmen sie eine bläuliche Farbe an. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie nicht, wie das ursprüngliche Rot oder Gelb, Schwefeldioxyd, sondern Schwefelwasserstoff und scheiden sehr wenig freien Schwefel ab.

Man hat außer dem analytischen Kriterium bezüglich der Schwefelfreiheit der Reaktionsprodukte ein anderes, einfacheres: Solange die Reaktionsprodukte auch nur Spuren von Schwefel enthalten, färben sie sich beim Schmelzen mit Salpeter mehr oder weniger blau¹⁾ (bzw. nur blaustichig) oder grün (bzw. gelbgrün bei sehr geringen Schwefelgehalten). Eine Blaufärbung nach Maßgabe des Schwefelgehaltes tritt auch dann ein, wenn man die Reaktionsprodukte an der Luft erhitzt. Das schwefelfreie Endprodukt jedoch färbt sich weder durch Glühen noch in der Salpeterschmelze blau oder grün. Auch nahm in keinem Falle ein mittels der Alkalicyanidschmelze entfärbtes Ultramaringrün blaue Farbe an oder umgekehrt.

Bei der Salpeterschmelze verhalten sich Violett, Rot und Gelb anders als Blau oder Grün: Während die letzteren sich in der Salpeterschmelze (unterhalb 550°)²⁾ nicht verändern, gehen Violett, Rot und Gelb sofort in lichtblaue Produkte über. Dementsprechend

¹⁾ K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER u. E. PODSCHUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1934), 425.

²⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. **65** (1932), 250.

farben sich auch deren schwefelhaltigen Reaktionsprodukte der Alkali-cyanidschmelze beim Schmelzen mit Salpeter blau.

Ein Aufschluß der Ultramarine, wie er erfahrungsgemäß bei Silikaten durch eine Soda- oder Ätzalkalischmelze¹⁾ bewirkt wird, hat bei der Alkali-cyanidschmelze nicht stattgefunden²⁾; denn die Cyanidlösung enthält weder nennenswerte Mengen von Kieselsäure, noch von Al^{+++} . Dagegen enthält sie beträchtliche Mengen von Rhodanid³⁾ und von Sulfid, welches letzteres beim Ansäuern der Lösung Schwefelwasserstoff abgibt⁴⁾.

B. Zusammensetzung der Ausgangsultramarine

1. Ultramaringrün (UI_0): Mit der Zusammensetzung

16,81% Al, 17,72% Si, 19,00% Na, 3,30% $S_{(H_2S)}$, 3,38% $S_{(elem.)}$

entspricht das Grün einer molekularen Formel $Al_6Si_6Na_8O_{24}S_2$ und stellt damit ein kieselarmes Grün der niederen Schwefelungsstufe dar. Infolge der großen Analogie, die die Ultramarine mit den Permutiten und Zeolithen vergleichbar machen⁵⁾ — worüber im einzelnen in der nachfolgenden Arbeit zu berichten sein wird — läßt sich das Grün durch die Formulierung $[Al_6Si_6Na_6O_{24}S \cdot S]Na_2$ wiedergeben.

Dieses Ultramarin ist das einzige der hier untersuchten Ultramarine, das auf der Normalbasis Al_6Si_6 aufgebaut ist, die den Ultra-

¹⁾ O. BRUNCK u. R. HÖLTJE, Z. angew. Chemie **45** (1932), 331.

²⁾ I. F. KEME, Chem.-Ztg. **47** (1923), 513, beschreibt die Bildung eines roten Körpers bei der Ätzalkalischmelze von Ultramarinblau. Die Rotfärbung, die er einem veränderten Dispersitätsgrade des kolloiden Ultramarinschwefels ohne nähere Untersuchung zuschreibt, wurde auch bei Gelegenheit der vorliegenden Untersuchungen beobachtet. Der rote Farbkörper ist indessen kein „rotes Ultramarin“, sondern geht beim weiteren Schmelzen in einen braunroten Körper über, der mit dem hier beschriebenen große Ähnlichkeit hat. K. LESCHIEWSKI, H. MÖLLER und E. PODSCHUS (l. c.) führen diese Rotfärbung auf die Bildung eines Polysulfides zurück, welcher Auffassung man sich auf Grund experimenteller Untersuchungen ohne weiteres anschließen kann. Man hat aber den Eindruck, als ob durch eine Ätzalkalischmelze das Ultramarin vollkommen zerstört wird. Denn der schleimig-flockige Niederschlag, der nach dem Lösen in Wasser hinterbleibt, gibt völlig diffus geschwärzte DEBYE-SCHERRER-Diagramme. Auch enthält die Lösung beträchtliche Mengen an Aluminium und Kieselsäure.

³⁾ Der Nachweis des SCN' gelingt bei Gegenwart so großer CN' -Konzentrationen mittels Fe^{+++} oder als $[Co(SCN)_4]''$ nur, wenn die Hauptmenge des Cyanides durch längeres Einleiten von CO_2 zerstört wird.

⁴⁾ Mit Bleipapier nachgewiesen.

⁵⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 232; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 247.

marinen (und darüber hinaus einer sehr großen Zahl von Alkali-Aluminium-Silikaten) zugrunde liegt¹⁾. Gerade solche Ultramarine zu erwerben, ist außerordentlich schwer; und deshalb ist auf die Ergebnisse, die mit diesem UI_0 erzielt worden sind, besonderer Wert zu legen.

2. Ultramarinblau (UII_0): Auf Grund der Zusammensetzung 13,82% Al, 19,11% Si, 16,79% Na, 3,99% $S_{(H_2S)}$, 7,94% $S_{(elem.)}$ stellt das Blau ein kieselreiches Blau der hohen Schwefelungsstufe dar. Es entspricht der molekularen Formel $Al_6Si_8Na_{8,5}O_{28}S_{4,3}$. Des Vergleiches wegen und aus Gründen der Analogie mit den kieselreichen Permutiten²⁾ soll der über 6 Mole hinausgehende Betrag an SiO_2 von der eigentlichen Ultramarinformel abgetrennt werden. Dann ergibt sich die Formulierung $[Al_6Si_6Na_{6,5}S \cdot S_{3,3}]Na_2 \dots 2SiO_2$.

3. Ultramarinviolett ($UIII_0$), -rot (UIV_0) und -gelb (UV_0) sind noch viel zu wenig erforscht, um auch nur annähernd eine Formulierung gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Es seien daher zu ihrer Charakterisierung nur die wichtigsten analytisch faßbaren Bestandteile (also mit Ausschluß des als Differenz zu bestimmenden Sauerstoffes und auch des Wasserstoffes³⁾) angegeben:

$UIII_0$: 14,06% Al, 18,70% Si, 11,50% Na, 10,25% S

Atomverhältnis: $Al_6, Si_{7,7}, Na_{5,7}, S_{3,7}$

UIV_0 : 15,11% Al, 22,25% Si, 8,82% Na, 12,28% S

Atomverhältnis: $Al_6 \cdot Si_{8,5}, Na_{4,1}, S_{4,0}$

UV_0 : 13,96% Al, 26,75% Si, 8,90% Na, 6,45% S

Atomverhältnis: $Al_6, Si_{9,2}, Na_{5,6}, S_{2,6}$

C. Die Reaktionsprodukte und der Verlauf der Reaktion

Analytische Methoden bei der Untersuchung der festen Reaktionsprodukte. Al- und Si-Bestimmungen erübrigen sich, da das Verhältnis Al: Si vor und nach der Reaktion das gleiche ist. Die Alkalien werden nach der üblichen Weise (Flußsäureaufschluß, Perchlorattrennung) bestimmt. Der monosulfidische Schwefel wird durch den Jodverbrauch ermittelt. Die Differenz zwischen dem Gesamtschwefel (als $BaSO_4$ durch Brom-Salzsäureoxydation bestimmt)

¹⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 258ff. Literatur daselbst.

²⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. und allg. Chem. **202** (1931), 337.

³⁾ Wasser wird in manchen Formulierungen von Violett und Rot angegeben. Es ist auch tatsächlich nachweisbar.

und dem monosulfidischen Schwefel ergibt den Polysulfidschwefel (elementaren Schwefel).

Analytische Methoden für die Untersuchung der Lösung:

In der Lösung der Alkalicyanid-Ultramarinschmelze läßt sich der monosulfidische Schwefel infolge des großen Überschusses an CN' nicht jodometrisch bestimmen: man ist deshalb auf gravimetrische Methoden angewiesen. Es hat sich gezeigt, daß bei einem geringen Gehalte der Lösung an SCN' und einem großen CN' -Überschuß (diese Bedingungen sind hier verwirklicht) Mercurisalze weder CN' noch SCN' fällen. Mercurichlorid erzeugt unter diesen Umständen nur eine Fällung des monosulfidischen Schwefels als HgS , das mit Hilfe von etwas

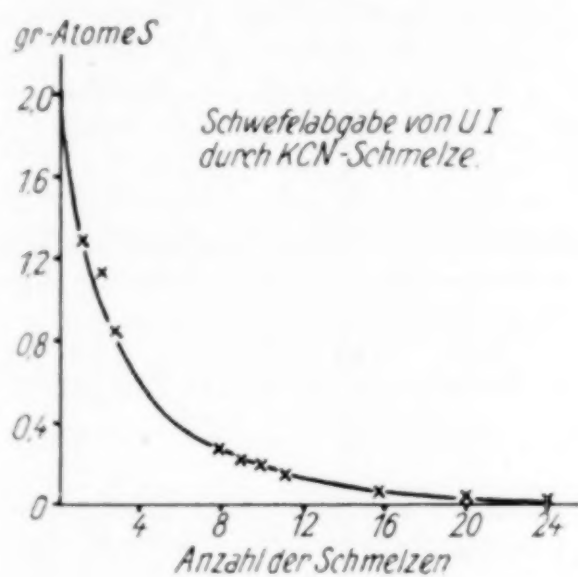


Fig. 1

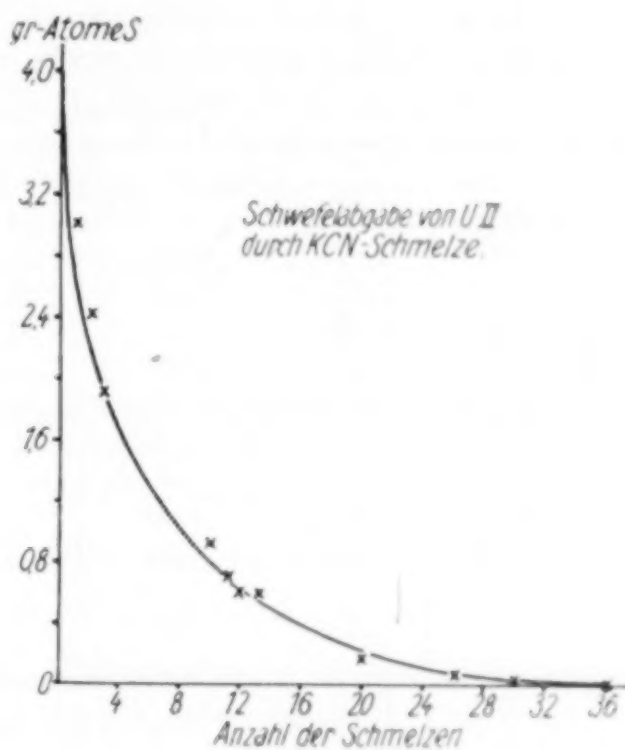


Fig. 2

Filterschleim leicht isoliert werden kann. Dessen Oxydation (mit Königswasser) liefert SO_4'' , die als BaSO_4 bestimmt werden. Die Oxydation des weit eingengten Filtrates mit roter rauchender Salpetersäure liefert aus SCN' ebenfalls SO_4'' , deren Bestimmung in der gleichen Weise geschieht.

Der Reaktionsverlauf. Fig. 1 zeigt die Schwefelabgabe aus grünem (UI_0), Fig. 2 aus blauem (UII_0) Ultramarin. Danach ist die Schwefelabgabe an das Cyankalium bei den ersten Schmelzen ganz erheblich, späterhin aber halten die Reaktionsprodukte den Schwefel hartnäckig fest: Bei Grün zeigt UI_{24}^1 noch Spuren von Schwefel, die aber nicht mehr genügen, um mit schmelzendem Salpeter eine

¹⁾ Die Indexzahlen bedeuten die Anzahl der Schmelzen ein und desselben Ultramarins: UI_0 = Ausgangsultramarin; UI_{24} = UI_0 , 24mal mit KCN geschmolzen.

Grünfärbung wieder zu erzeugen. Bei Blau ist selbst bei UII_{36} noch eine Spur Schwefel nachweisbar.

Aus der Schwefelbilanz (Tabelle 1) einiger Ultramarin-Cyankalischmelzen geht deutlich hervor, daß bei den ersten Schmelzen überwiegend polysulfidischer (elementarer) Schwefel an die Cyanidschmelze abgegeben wird, und nur in untergeordnetem Maße auch monosulfidischer Schwefel. Dementsprechend enthält die Schmelzlösung stets Sulfid, aber nur die ersten enthalten Rhodanid.

Tabelle 1

Schwefelbilanz bei der Reaktion zwischen Ultramaringrün und -blau und geschmolzenem KCN

S_1 = Gesamtschwefel. S_2 = H_2S -Schwefel. S_3 = Polysulfid (elementarer) Schwefel. S_4 = Rhodanidschwefel. Zahlenwerte in g-Atomen

	UI_0	UI_1	Lösung dazu	UI_2	Lösung dazu	UI_3	Lösung dazu
S_1	2,01	1,27	0,81	1,10	0,14	0,86	0,30
S_2	1,00	0,95	0,08	0,90	0,04	0,80	0,12
S_3	1,01	0,32	—	0,20	—	0,06	—
S_4	—	—	0,73	—	0,10	—	0,18

	UI_8	UI_9	Lösung dazu	UI_{10}	Lösung dazu	UI_{11}	Lösung dazu
S_1	0,32	0,26	0,08	0,21	0,04	0,18	0,18
S_2	0,32	0,26	0,08	0,21	0,04	0,18	0,18
S_3	—	—	—	—	—	—	—
S_4	—	—	—	—	—	—	—

	UII_0	UII_1	Lösung dazu	UII_2	Lösung dazu	UII_3	Lösung dazu
S_1	4,32	3,02	1,34	2,45	0,55	1,90	0,67
S_2	1,02	0,98	0,04	0,95	0,05	0,90	0,02
S_3	3,30	2,04	—	1,50	—	1,00	—
S_4	—	—	1,30	—	0,50	—	0,65

	UII_{10}	UII_{11}	Lösung dazu	UII_{12}	Lösung dazu	UII_{13}	Lösung dazu
S_1	0,87	0,68	0,20	0,63	0,08	0,60	0,05
S_2	0,85	0,68	0,20	0,63	0,08	0,60	0,05
S_3	0,02	—	—	—	—	—	—
S_4	—	—	—	—	—	—	—

Bei dem Entzug von Schwefel aus dem Ultramarinverbande hat man es indessen nicht in der Hand, bewußt ein Ultramarin herzustellen, das lediglich monosulfidischen Schwefel im Verhältnis (z. B. bei UI_0) $\text{Al}_6 : \text{Si}_6 : S_1$ enthält. Ein solches weißes Ultramarin müßte mit dem von H. RITTER¹⁾ beschriebenen, aber seither kaum mehr untersuchten Ultramarinweiß identisch sein. Die von K. LE-

¹⁾ H. RITTER, Diss. Göttingen 1860.

LESCHIEWSKI und H. MÖLLER¹⁾ dargestellten weißen Ultramarinderivate basieren auf anderen Atomverhältnissen.

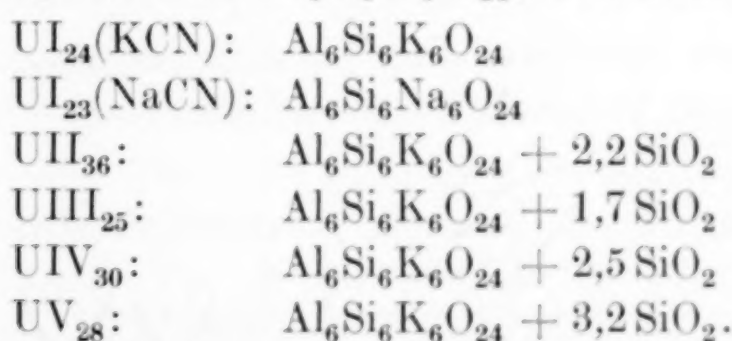
Die schwefelfreien Endprodukte. Die durch die Alkalicyanidschmelze dargestellten weißen Endprodukte bestehen nur aus Al, Si, K (Na) und Sauerstoff. Das Natrium der Ultramarine ist dabei bei Verwendung von KCN vollkommen durch Kalium ersetzt worden, entgegen den bisher stets beobachteten Erfahrungen beim Ultramarinbasenaustausch²⁾, bei dem stets ein gewisser Teil, meist 2–3%, Natrium im Basenaustauschprodukt verblieb.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Endprodukte der Ultramarin-Alkalicyanidschmelze

Ausgangsultramarin		Endprodukt						
Zusammensetzung	Bez.	Bez.	Al	Si	Na	K	S	Atomverh.
$\text{Al}_6\text{Si}_6\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{S}_2$	UI ₀	UI ₂₄	17,15	17,78	—	24,50	—	$\text{Al}_6\text{Si}_6\text{K}_6$
$\text{Al}_6\text{Si}_6\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{S}_2$	UI ₀	UI ₂₃	18,96	19,68	16,19	—	—	$\text{Al}_6\text{Si}_6\text{Na}_6$
$\text{Al}_6\text{Si}_8\text{Na}_{8,5}\text{O}_{28}\text{S}_{4,3}$	UII ₀	UII ₃₆	14,66	21,84	—	20,99	—	$\text{Al}_6\text{Si}_{8,2}\text{K}_6$
$\text{Al}_6\text{Si}_{7,7}\text{Na}_{5,7}\text{S}_{3,7}$	UIII ₀	UIII ₂₅	15,75	21,02	—	22,43	—	$\text{Al}_6\text{Si}_{7,7}\text{K}_{5,9}$
$\text{Al}_6\text{Si}_{8,5}\text{Na}_{4,1}\text{S}_4$	UIV ₀	UIV ₃₀	14,83	21,80	—	20,76	—	$\text{Al}_6\text{Si}_{8,5}\text{K}_{5,8}$
$\text{Al}_6\text{Si}_{9,1}\text{Na}_{5,6}\text{S}_{2,6}$	UV ₀	UV ₂₃	14,33	22,80	—	20,40	—	$\text{Al}_6\text{Si}_{9,2}\text{K}_{5,9}$

Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß alle Endprodukte dieser Arbeitsweise auf einer Basis von 6 Atomen Aluminium auch 6 Alkaliatome enthalten. Grün und Blau haben Alkali abgegeben, Violett, Rot und Gelb dagegen Alkali aufgenommen. Bringt man, wie das schon in Teil B geschah, den über Si_6 hinausgehenden Betrag von SiO_2 in Abzug, so ergibt sich die überraschende Tatsache, daß alle Ultramarinreaktionsprodukte mit der Alkalicyanidschmelze die gleiche Zusammensetzung besitzen: $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}_6^{\text{I}}\text{O}_{24}$; und zwar



Der Ultramarinrest $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{Na}_6\text{O}_{24} = 3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ ist formelmäßig gleich dem Nephelin, der Ultramarinrest $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{K}_6\text{O}_{24} = 3(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ formelmäßig gleich dem Kaliophilit.

¹⁾ K. LESCHIEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. **65** (1932), 250.

²⁾ F. M. JAEGER u. F. A. VAN MELLE, Kon. Akad. van Wetensch. Te Amsterd. **36** (1927), 465, 743; K. LESCHIEWSKI, H. MÖLLER u. E. PODSCHUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 317.

Tabelle 3
Allgemeine Erscheinungen bei der Ultramarin-KCN-Schmelze

Ultramarin	Schmelzfolge	Röntgenbild ¹⁾	Farbe	Reaktionen ²⁾
UI ₀	UI ₁	Typus A	hellblaugrün	1,3
	UI ₂	" "	blaßblaugrün	2,3
	UI ₄	" "	schwach grünlich	2,3
	UI ₈	" "	grau	2,3
	UI ₁₆	" "	weiß	2,3
	UI ₂₀	" "	"	2,3
	UI ₂₄	" "	"	(schwach) 4
UII ₀	UII ₁	Typus A	hellblaugrün	1,3
	UII ₂	" "	blaßblaugrün	1,3
	UII ₄	Typus A + B	schwach blaugrün	1,3
	UII ₉	Typus B	weiß	2,3
	UII ₂₀	" "	"	2,3
	UII ₃₆	" "	"	4
UIII ₀	UIII ₁	Typus A	hellblaugrün	1,3
	UIII ₂	" "	"	1,3
	UIII ₅	" B	"	1,3
	UIII ₁₀	" "	weiß	2,3
	UIII ₂₅	" "	"	4
UIV ₀	UIV ₁	Typus A	lichtblau	1,3
	UIV ₂	" "	blauviolettbraun	1,3
	UIV ₃	Typus A + B	hellviolettbraun	1,3
	UIV ₄	Typus B	pinkrot	2,3
	UIV ₈	" "	blaß pinkrot	2,3
	UIV ₃₀	" "	weiß	4
UV ₀	UV ₁	Typus A	lichtblau	1,3
	UV ₂	" "	blauviolettbraun	1,3
	UV ₅	" B	pinkrot	2,3
	UV ₁₅	" "	weiß	2,3
	UV ₂₈	" "	"	4

D. Röntgenographische Befunde³⁾

1. Untersuchung der Ultramarine

F. M. JAEGER und Mitarbeiter⁴⁾ konnten zeigen, daß Zusammensetzung (kieselarm, kieselreich, schwefelarm, schwefelreich⁵⁾ und ge-

¹⁾ Röntgenbilder vgl. folgendes Kapitel.

²⁾ Reaktionen: 1 = beim Ansäuern H₂S-Entwicklung und S-Abscheidung.
2 = nur H₂S-Entwicklung.
3 = Färbung in der Salpeterschmelze.
4 = keine Reaktionen, da schwefelfrei.

³⁾ Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen fertigte Herr Studienassessor KLÖTZER im Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Dresden an. Herrn Professor Dr. G. WIEDMANN, dem Direktor dieses Instituts, und Herrn KLÖTZER sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

⁴⁾ F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. **25** (1929), 320; F. M. JAEGER u. F. A. VAN MELLE, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **30** (1927), 479, 885; F. M. JAEGER, F. M. WESTENBRINK u. F. A. VAN MELLE, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **30** (1927), 249; F. M. JAEGER, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **32** (1929), 156. ⁵⁾ R. HOFFMANN, Ultramarin. Braunschweig 1902; S. 78 ff.

wisse Behandlungsweisen (Basenaustausch) ohne Einfluß auf die Lage der Debye-Scherrerinterferenzen der Ultramarine sind. Lediglich die Intensitäten können dadurch verschoben werden¹⁾.

Die JAEGER'schen Befunde haben auch weiterhin Gültigkeit, doch bedürfen sie einer gewissen Einschränkung. Die Identität der Ultramarin-Röntgenogramme ist zwar vollständig (oder nahezu vollständig) bei den blauen und grünen Arten. Aber schon das violette Ultramarin liefert, im Gegensatz zu Blau und Grün, etwas unscharfe und verwaschene Interferenzen; weit mehr noch Rot, und vor allem Gelb. Der innerste Interferenzring, bei Blau und Grün scharf ausgebildet und gut vermeßbar, liegt bei Violett, Rot und Gelb innerhalb der diffusen Schwärzung des Filmes und ist für die Indizierung nicht zu verwenden. Am auffälligsten ist aber außer der zunehmenden Unschärfe aller Linien (steigend vom Violett zum Rot zum Gelb) das Fehlen gewisser Linien und Liniengruppen. Das ist in den entsprechenden Tabellen (Tabelle 6, 7 und 8) kenntlich gemacht. Trotzdem ergeben die restlichen vermeßbaren Linien das gleiche Gittergefüge wie bei den normalen Ultramarinen. Der Grund für diese Unregelmäßigkeiten ist nicht bekannt. Man wird aber nicht fehlgehen, wenn man sie in Erscheinungen sucht, die durch die Zusammensetzung der Ultramarine gegeben sind.

Der gitterbildende Teil aller Ultramarine ist nach F. M. JAEGER das „gefestigte (fixed) Radical“ $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}'_8\text{O}_{24}]''$. Grün und Blau besitzen, analytisch feststellbar, mehr oder mindestens so viel Natrium, wie die Formulierung dieses Radikals verlangt. Im Violett, Rot und Gelb ist aber die Mindestforderung von 8 Atomen Na im Molekül weit, teilweise sogar bis zur Hälfte, unterschritten (vgl. Abschnitt B). Man kann annehmen, daß sich das Fehlen einer so großen Zahl von Gitterbausteinen dadurch bemerkbar macht, daß die Sauerstoffatome, an sich die Träger des Silikatgitters, unter solchen Umständen nur mühsam das Gerüst zusammenzuhalten vermögen. Das Fehlen eines so großen Teiles des Alkalis im Ultramaringitter wird sich also im Sinne einer beginnenden Unordnung im Molekulargefüge äußern, d. h. in der Verbreiterung und Verwaschung der Interferenzen. Dazu kommt, daß die Beanspruchung des Alkalis in diesen Ultramarinen durch den

¹⁾ Gelegentlich der Untersuchungen über die Wasserbindung in natürlichen Zeolithen [E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 385] wurde die gleiche Erscheinung auch bei deren Basenaustauschprodukten festgestellt.

Schwefel¹⁾ offenbar eine ganz andere ist als in den grünen und blauen Arten (H₂S-Entwicklung bei Grün und Blau, SO₂-Entwicklung bei Violett, Rot und Gelb mit verdünnten Säuren).

Tabelle 4. Ultramarin grün (UI₀)

Nr.	2d—s	Intens.	ϑ in °	(h k l)	a in Å
1	13,4	st	6,7	(110)	9,33
2	19,0	sss	9,5	(200)	9,33
3	23,7	ststst	11,85	(211)	9,19
4	30,8	st	15,4	(310)	9,17
5	34,0	st	17,0	(222)	9,12
6	36,6	sss	18,3	(321)	9,22
7	39,5	s	19,75	(400)	9,11
8	42,2	m	21,1	(330) (411)	9,08
9	46,6	sss	23,3	(332)	9,13
10	51,2	st	25,6	(431) (510)	9,09
11	55,2	ss	27,6	(521)	9,10
12	57,2	m	28,6	(440)	9,10
13	59,0	s	29,5	(433) (530)	9,12
14	61,0	s	30,5	(442) (600)	9,11
15	62,9	s	31,45	(532) (611)	9,10
16	68,2	st	34,1	(541)	9,11
17	71,5	m	35,75	(444)	9,15
18	73,3	m	36,65	(543) (550) (710)	9,12
19	74,8	st	37,4	(640)	9,14
20	76,6	m	38,3	(552) (633) (721)	9,13
21	77,0	s	38,5	(642)	9,26
22	80,2	s	40,1	(730)	9,06

Cu-Strahlung, gefiltert. Kammerdurchmesser 57,3 mm. $a = 9,14$ Å

Tabelle 5. Ultramarin blau (UII₀)

Nr.	2d—s	Intens.	ϑ in °	(h k l)	a in Å
1	13,4	st	6,7	(110)	9,33
2	19,0	sss	9,5	(200)	9,33
3	23,8	ststst	11,9	(211)	9,33
4	30,9	stst	15,45	(310)	9,15
5	34,0	stst	17,0	(222)	9,12
6	36,6	sss	18,3	(321)	9,18
7	39,2	s	19,6	(400)	9,18
8	42,1	m	21,05	(330) (411)	9,10
9	46,5	sss	23,25	(332)	9,15
10	51,0	st	25,5	(431) (510)	9,12
11	55,2	ss	27,6	(521)	9,10
12	56,6	m	28,3	(440)	9,19
13	58,8	s	29,4	(433) (530)	9,15
14	60,8	s	30,4	(442) (600)	9,13
15	62,8	s	31,4	(532) (611)	9,11
16	68,3	st	34,15	(541)	9,10
17	71,2	s	35,6	(444)	9,16
18	73,2	s	36,6	(543) (550) (710)	9,13
19	76,6	m	38,3	(640)	9,13

Cu-Strahlung, gefiltert. Kammerdurchmesser = 57,3 mm. $a = 9,16$ Å

¹⁾ Wenngleich auch der Schwefel nicht gittermäßig im Ultramarin gebunden ist, so geht doch die enge Zusammengehörigkeit eines Teiles des Alkalis und des Schwefels aus vielerlei Tatsachen hervor. (K. LESCHEWSKI und H. MÖLLER, l. c., Ergebnisse dieser und der nachfolgenden Arbeit.)

Aus den Tabellen 4—8 ergibt sich, daß die Gitterkonstanten aller Ultramarinarten

UI, $a = 9,14 \text{ \AA}$	UIV, $a = 9,05 \text{ \AA}$
UII, $a = 9,16 \text{ \AA}$	UV, $a = 9,09 \text{ \AA}$
UIII, $a = 9,08 \text{ \AA}$	

in sehr engen Grenzen liegen und den von F. M. JAEGER angegebenen sehr nahe kommen:

Nach F. M. JAEGER¹⁾, a für

kieselreiches Blau	9,12 \AA
Silber-Grün	8,93 \AA
Selen-Ultramarin	9,10 \AA
Silber-Selen-Ultramarin	8,94 \AA

In Fig. 3 ist bei (A) der Typus der Ultramarininterferenzen bildmäßig wiedergegeben.

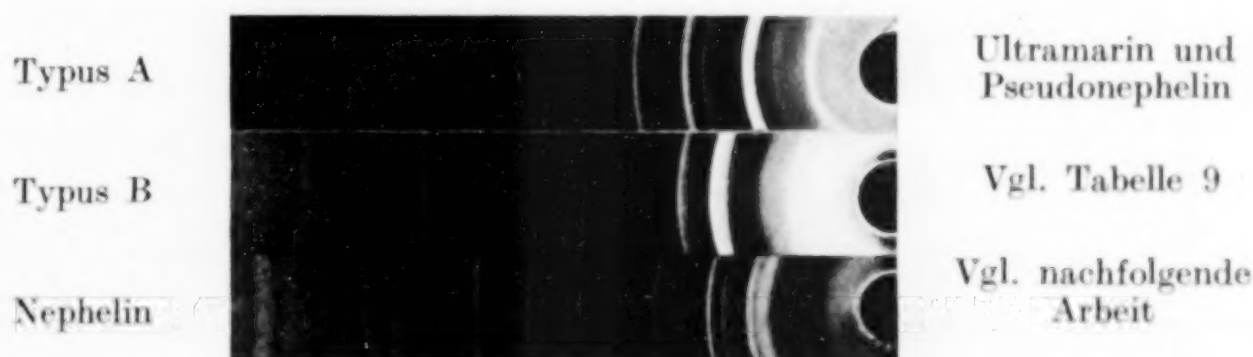


Fig. 3. Röntgenogramme der Ultramarinsilikate

Tabelle 6. Ultramarinviolett (UIII₀)

Nr.	$2d-s$	Intensität	ϑ in °	(h k l)	a in \AA
^{+) 1}	24,0	ststst	12,0	(211)	9,07
2	31,0	st	15,5	(310)	9,11
3	34,2	stst	17,1	(222)	9,07
4	37,0	sss	18,5	(321)	9,08
5	39,4	m	19,7	(400)	9,14
6	42,2	stst	21,1	(330) (411)	9,07
7	47,0	ss	23,5	(332)	9,06
8	51,5	st	25,75	(431) (510)	9,04
9	55,2	s	27,6	(521)	9,10
10	57,2	m	28,6	(440)	9,10
11	59,2	s	29,6	(433) (530)	9,09
12	61,0	s	30,5	(442) (600)	9,10
13	63,0	s	31,5	(532) (611)	9,08
14	68,6	st	34,3	(541)	9,06
15	71,8	s	35,9	(444)	9,10
16	73,6	s	36,8	(543) (550) (710)	9,09
17	76,2	m	38,1	(640)	9,01
18	80,5	sss	40,25	(730)	9,07

Cu-Strahlung gefiltert. Kammerdurchmesser 57,3 mm. $a = 9,08 \text{ \AA}$

^{+) Es fehlen (110) und (200)}

¹⁾ Entnommen aus F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. **25** (1929), 320.

Tabelle 7
Ultramarinrot (UIV₀)

Nr.	2d—s	Intensität	ϑ in °	(h k l)	a in Å
+) 1	24,2	ststst	12,1	(211)	9,00
2	31,2	st	15,6	(310)	9,06
3	34,5	st	17,25	(222)	9,00
++) 4	39,8	m	19,9	(400)	9,05
5	42,5	m	21,25	(330) (411)	9,01
+++ 6	51,5	st	25,75	(431) (510)	9,04
7	54,8	s	27,9	(521)	9,01
8	57,8	m	28,9	(440)	9,01
9	59,2	ss	29,6	(433) (530)	9,09
10	61,0	s	30,5	(422) (600)	9,10
11	63,2	s	31,6	(532) (611)	9,06
12	68,5	st	34,25	(541)	9,08
13	71,8	s	35,9	(444)	9,09
14	73,5	s	36,75	(543) (550) (710)	9,10
15	77,0	m	38,5	(640)	9,09

Cu-Strahlung, gefiltert. Kammerdurchmesser 57,3 mm. $a = 9,05 \text{ Å}$

Es fehlen: +) (110) und (200)

++) (321)

+++ (332)

Tabelle 8
Ultramarinegelb (UV₀)

Nr.	2 d—s	Intensität	ϑ in °C	(h k l)	a in Å
+) 1	24,0	ststst	12,0	(211)	9,07
2	31,0	st	15,5	(310)	9,11
3	34,0	st	17,0	(222)	9,12
++) 4	42,0	st	21,0	(330) (411)	9,12
+++ 5	51,0	st	25,5	(431) (510)	9,11
++++ 6	57,2	m	28,6	(440)	9,10
7	59,5	s	29,75	(433) (530)	9,05
8	61,0	s	30,5	(442) (600)	9,10
9	63,0	s	31,5	(532) (611)	9,08
10	68,2	m	34,1	(622)	9,11
11	71,8	s	35,9	(444)	9,10
12	73,8	s	36,9	(543) (550) (710)	9,07
13	77,2	m	38,6	(552) (633) (721)	9,07

Cu-Strahlung, gefiltert. Kammerdurchmesser 57,3 mm. $a = 9,09 \text{ Å}$

Es fehlen: +) (110) und (200)

++) (321) und (400)

+++ (332)

++++ (521)

2. Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der
Ultramarin-Alkalicyanidschmelze

Während bei den Ultramarinen stets nur das charakteristische Röntgenbild des Typus A (Fig. 3) gefunden wurde, zeigen die

Röntgenogramme der Ultramarin-Alkalicyanidreaktionsprodukte außer diesem Typus A einen neuen, Typus B (Fig. 3). Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, gibt es zwischen Typus A und B allmähliche Übergänge.

Typus A tritt auf bei allen Reaktionsprodukten von UI, bis einschließlich dessen schwefelfreien Restkörper, und bei den ersten Schmelzprodukten der übrigen Ultramarine (vgl. Tabelle 3).

Typus B löst nach der zweiten, spätesten vierten Schmelze von UII, UIII, UIV und UV allmählich Typus A ab. Nie jedoch wurde Typus B bei den Reaktionsprodukten von UI bemerkt.

Vergleicht man die Interferenzen der Typen A und B (Tabelle 4 und 5 (A) und Tabelle 9 (B)) miteinander, so zeigt sich, daß eine sehr auffällig große Zahl von Interferenzen der A-Type in B wiederkehrt, wenngleich auch oftmals undeutlich und schwach verschoben. Vor allem treten sie manchmal mit anderen Intensitäten auf. Ein kubisch raumzentriertes Gitter wie bei den Ultramarinen (A-Typus) ist hier nicht berechenbar.

Tabelle 9

Interferenzen der kieselreichen Reaktionsprodukte
der Ultramarin-Alkalicyanidschmelze
(Typus B)

(Die mit +) bezeichneten Interferenzen sind auch im A-Typus enthalten.) $2d-s$:

1. 20,5 ss	9. 45,0 sss	17. 70,0 sss
2. 24,0 sss +)	10. 47,0 sss +)	18. 72,5 m
3. 28,7 ststst	11. 52,2 sss +)	19. 75,8 st
4. 31,3 sss	12. 55,3 ss +)	20. 79,6 m
5. 34,4 stst +)	13. 57,5 m +)	21. 95,8 ss
6. 36,7 sss +)	14. 59,2 ss +)	22. 97,0 sss
7. 40,5 m	15. 61,2 m +)	
8. 42,3 m +)	16. 65,6 s	

Die Gründe, weshalb UI entgegen den übrigen Ultramarinen den B-Typus nicht liefert, lassen sich zur Zeit noch nicht völlig übersehen. Sie hängen aber mit größter Wahrscheinlichkeit damit zusammen, daß UI auf der Basis $Al_6:Si_6$ aufgebaut ist, während alle übrigen untersuchten Ultramarine überschüssige Kieselsäure enthalten. Ein Vergleich mit den Röntgenfilmen von Quarz, Cristobalit und Tridymit zeigt aber, daß die im Typus B vorkommenden Linien, die in A nicht auftreten, diesen Kieselsäuremodifikationen nicht angehören, und auch nicht dem Nephelin. Am wahrscheinlichsten ist die Deutung, daß die überschüssige Kieselsäure mit Teilen des Gitterbestandteiles infolge der hohen Temperaturen und der vielleicht nicht geringen Flußmittelwirkung des Alkalicyanides reagiert und

neben unverändert gebliebenen Resten des alten Gitters ein neues Silikat mit eigenem Gitter gebildet hat.

Es hat den Anschein, als ob Typus B für die Chemie der Ultramarine nur von untergeordneter Bedeutung ist. Um so mehr Beachtung beansprucht aber die Tatsache, daß in den schwefelfreien Ultramarinresten von UI das Gittergefüge erhalten geblieben ist. Denn wenn auch die röntgenographische Untersuchung der kieselreichen Ultramarinreste zeigte, daß hier die tatsächlichen Verhältnisse durch sekundäre Reaktionen verschleiert werden, so geht aber doch aus den analytischen Befunden (Abschnitt C) klar hervor, daß allen Ultramarin-Alkalicyanidreaktionsprodukten das Silikat $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}_6\text{O}_{24}$ zugrunde liegt.

Unterstellt man die JAEGER'sche Ultramarintheorie mit der Annahme des kubisch raumzentriert (I_c'') kristallisierenden Radikals $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}_6\text{O}_{24}]''$ als Gitterbestandteil als richtig, so haben, wie die analytischen Untersuchungen zeigen, bei der Alkalicyanidschmelze zwei Atome Natrium mit dem an sich nicht gittermäßig gebundenen Schwefel (entsprechend Na_2S) das Gittergefüge verlassen, ohne es zum Einsturz bzw. zur Umwandlung in das Nephelingitter zu bringen. Ähnliche Fälle sind bekannt geworden durch die Untersuchungen von A. SIMON an Antimonoxyden¹⁾ und von Natriumplumbathydrat²⁾. Daß dazu erheblich höhere Temperaturen gehören, als sie in einer Alkalicyanidschmelze herrschen, geht aus der nachfolgenden Arbeit hervor³⁾.

Der Ausbau von zwei Alkaliatomen aus dem Ultramaringitter ist indessen ohne wesentliche Folgen für dessen Abmessungen geblieben. Die Gitterkonstante des schwefelfreien UI_{24} beträgt $a = 9,19$, die von $\text{UI}_0 = 9,14$ Å. Auffällig ist, daß die einzelnen a -Werte von UI_{24} stärker streuen als die von UI_0 , auch sind die an sich gut meßbaren Interferenzen von UI_{24} gegenüber denen von UI_0 etwas verbreitert. Darüber hinaus weist UI_{24} mehr Interferenzen auf als seine Muttersubstanz UI_0 . Diese zusätzlichen Interferenzen (220), (620), (622), (631) fügen sich indessen ganz in den Gesamtbefund der Annahme von I_c'' als Translationsgruppe ein. Sie sind in Tabelle 10 besonders kenntlich gemacht.

Vermutungen über die Gründe dieses eigenartigen Verhaltens sollen hier nur angedeutet werden: Es liegt immerhin im Bereiche

¹⁾ A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 31.

²⁾ A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 109.

³⁾ E. GRUNER u. J. FÖRSTER, Nr. X der Arbeitsreihe.

Tabelle 10
Mittels KCN-Schmelze entschwefeltes Ultramaringrün (UI₂₄)
Zusammensetzung: Al₆Si₆K₆O₂₄

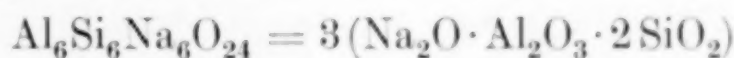
Nr.	2 d—s	Intensität	θ in °	(h k l)	a in Å
1	13,8	stst	6,9	(110)	9,06
2	21,2	st	10,6	(200)	8,85
3	24,2	ststst	12,1	(211)	9,00
4	27,0	m	13,05	(220) +)	9,33
5	29,5	ststst	14,75	(310)	9,58
6	32,0	s	16,0	(222)	9,73
7	34,8	stst	17,4	(321)	9,64
8	38,6	st	19,3	(400)	9,32
9	43,1	ststst	21,55	(330) (411)	8,90
10	47,6	m	23,8	(332)	8,95
11	52,0	ss	26,0	(431) (510)	8,96
12	53,5	sss	26,75	(521)	9,38
13	56,8	ss	28,4	(440)	9,16
14	58,8	sss	29,4	(433) (530)	9 16
15	60,2	m	30,1	(442) (600)	9,21
16	62,0	s	31,0	(532) (611)	9,21
17	64,0	s	32,0	(620) +)	9,19
18	67,5	st	33,75	(622) +)	9,19
19	69,4	s	34,7	(631) +)	9,17
20	71,0	s	35,5	(444)	9,18
21	73,2	st	36,6	(543) (550) (710)	9,13
22	75,2	s	37,6	(640)	9,10
23	78,0	s	39,0	(552) (633) (721)	8,99
24	80,8	sss	40,4	(730)	9,06

Kupferstrahlung, gefiltert. Kammerdurchmesser 57,3 mm. a = 9,19 Å

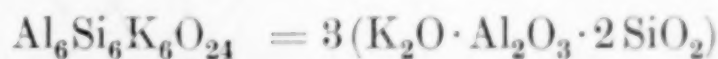
+) Interferenzen, die in UI nicht beobachtet wurden.

der Möglichkeit, daß die Anwesenheit des Schwefels im Ultramarin, der, wie in der nachfolgenden Arbeit gezeigt werden soll, bestimmte Plätze innerhalb des Ultramaringitterraumes bevorzugt, die Beugung der Röntgenstrahlen derart beeinflußt, daß gewisse Interferenzen nur im schwefelfreien Ultramarin auftreten können. (Sollten weitere Berechnungen hier neue Ausblicke für die Struktur der Ultramarine ergeben, so erfolgt zu gegebener Zeit weitere Mitteilung darüber.)

Die Körper



und



aus UI durch Schmelzen mit NaCN bzw. KCN erhalten, stellen einen kubisch raumzentriert kristallisierenden Nephelin bzw. Kaliophilit mit Ultramaringitter dar, dessen Existenzmöglichkeit schon von C. DOELTER¹⁾ vermutet wurde. Es ist wiederholt schon betont worden und wird in der nachfolgenden Arbeit noch eingehend be-

¹⁾ C. DOELTER, Sitzungsber. Wiener Akad. Wiss. 124 (1915), 45.

handelt werden, daß die Eigenschaften der Ultramarine sich mit denen der Zeolithe und Permutite entweder decken oder ihnen doch stark ähneln. So auch hier. Man kann den Ausbau eines Teiles des Alkalis aus dem Ultramaringitter unter Umwandlung in Nephelin, aber unter Aufrechterhaltung der Ultramarinstruktur den vielen Abbaureaktionen anderer Alkali-Aluminiumsilikate, besonders der Zeolithe an die Seite stellen, die von F. RINNE¹⁾, E. ZSCHIMMER²⁾ und anderen Forschern eingehend beschrieben worden sind. Die Umwandlung des Ultramarins in Nephelin oder Kaliophililit mit Ultramarinstruktur ist im Sinne V. KOHLSCHÜTTER's³⁾ als eine durch topochemische Reaktion bedingte Pseudomorphose aufzufassen. Deshalb sollen für diese Arten von Nephelin und Kaliophililit fernerhin die Namen Pseudonephelin und Pseudokaliophililit in Anwendung gebracht werden.

E. Einordnung der Ultramarine und des Ultramarinsilikates in die Gruppe der verwandten Alkali-Aluminiumsilikate

Die genaue Kenntnis des Ultramarinsilikates dient einmal der Klärung der Schwefelbindung in den Ultramarinen und ihrer Konstitution schlechthin. Sie dient aber auch der Erkenntnis der Beziehungen der Alkali-Aluminiumsilikate untereinander. Es ist charakteristisch, daß schon in der alten Literatur die Mineralien Kaolin — Nephelin — Zeolithe viel und mit guten Gründen in gegenseitige Beziehungen gebracht werden. Aber diese Beziehungen entstammten nur Einzelbeobachtungen und entbehrten aller experimentellen Unterlagen. Besonders der Nephelin wurde seit langem bis in die neueste Zeit hinein als die Muttersubstanz der Ultramarine angesehen⁴⁾, bis F. M. JAEGER (l. c.) durch seine röntgenographischen Untersuchungen diese Annahme hinfällig machte. Die Formeln, die J. JAKOB⁵⁾ und in Anlehnung an diesen E. GRUNER⁶⁾ für die Ultramarine aufstellten, beruhen alle auf der Annahme von Nephelin als Grundsubstanz. Die damalig bekannte Chemie der Ultramarine rechtfertigte eine solche Auffassung. Die Arbeiten der letzten Jahre

¹⁾ F. RINNE, Neues Jahrbuch Mineral. 1 (1896), 139; Z. Kristallogr. 59 (1924), 238.

²⁾ E. ZSCHIMMER, Diss. Jena 1898.

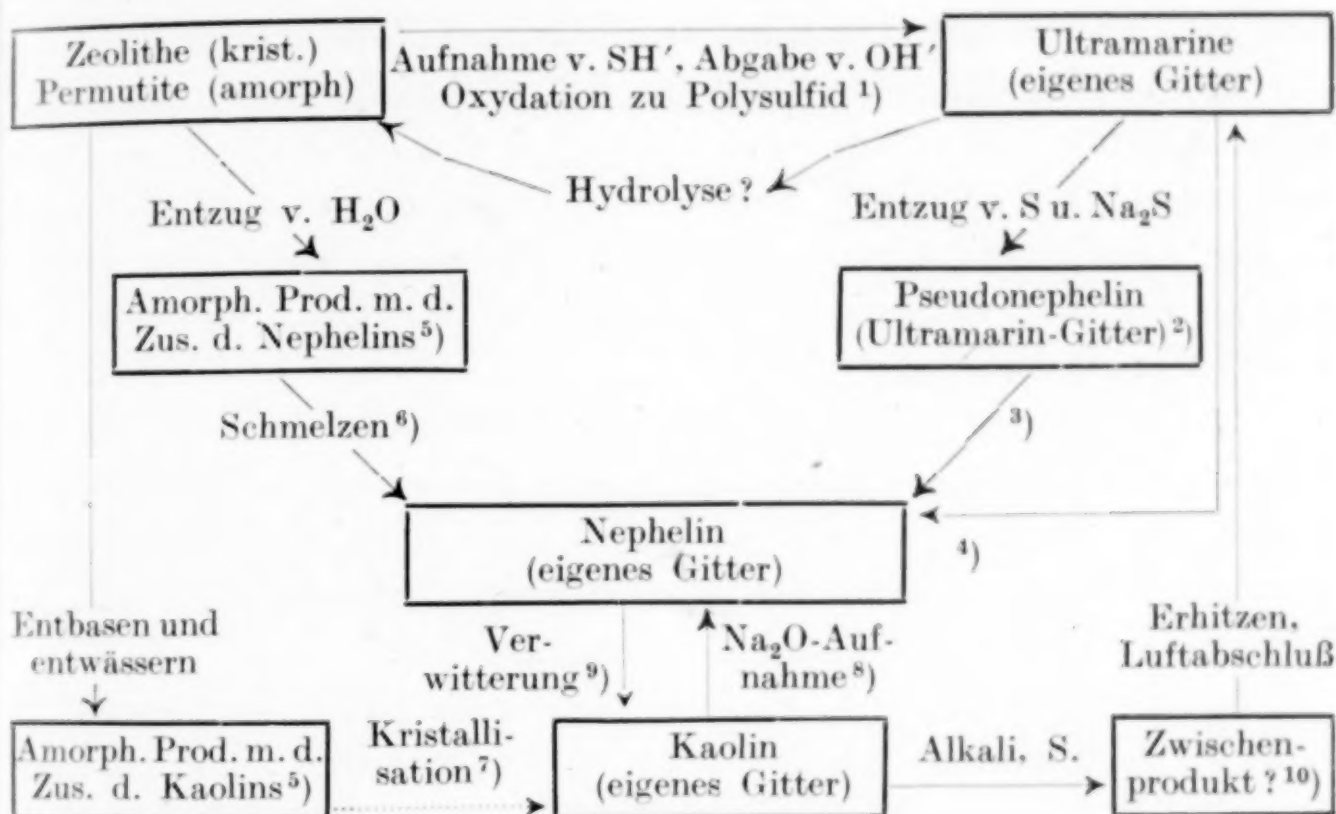
³⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 1.

⁴⁾ E. BREUNLIN, Lieb. Ann. 97 (1856), 295.

⁵⁾ J. JAKOB, Z. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 229; Helv. Chim. Acta 3 (1920), 669.

⁶⁾ E. GRUNER, Z. angew. Chemie 41 (1928), 669.

von F. M. JAEGER (l. c.), K. LESCHEWSKI (l. c.) und E. GRUNER (l. c.) weisen die Erkenntnisse über den Aufbau der Ultramarine in ganz neue Richtungen. Darüber hinaus führt die neueste Literatur so viel Tatsachenmaterial an, daß auf Grund dessen die einwandfreie Einordnung der Ultramarine in die Reihe der Alkali-Aluminiumsilikate möglich ist. Das nachfolgende Schema, das Unklarheiten eigentlich nur noch in der Bildung der Ultramarine aus Kaolin enthält, erfordert durch die beigefügten Literaturhinweise keinen Kommentar.



1) E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 232, 247; E. GRUNER, Fortschr. d. Min. 1931, 329.

2) Diese Arbeit.

3) E. GRUNER u. JOH. FÖRSTER, vgl. die nachfolgende Arbeit.

4) E. GRUNER u. JOH. FÖRSTER, vgl. die nachfolgende Arbeit.

5) E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 321.

6) C. DOELTER, Z. Kristallogr. **9** (1884), 321.

7) Es ist möglich, daß der amorphe Körper $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ identisch ist mit dem von R. SCHWARZ u. R. WALCKER [Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 304] und R. SCHWARZ u. A. BRENNER [Ber. **56** (1923), 1433] hergestellten Prokaolin, dessen Kristallisation R. SCHWARZ gelang. W. NOLL [Fortschr. d. Min. 1932, 443; Tschem. Min. Petr. Mitt. **45** (1934), 175] führte die Synthese des Kaolins aus den entsprechenden Hydraten durch. Zweifellos wird unter geeigneten Bedingungen auch der entbastete Permutit in Kaolin übergeführt werden können.

8) E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 318.

9) ROSENBUSCH-WÜLFING, Mikroskop. Physiographie I, 2. 5. Aufl., S. 591.

10) R. HOFFMANN, Ultramarin. Braunschweig 1902, S. 72 ff.

Zusammenfassung

1. Durch oftmaliges Schmelzen von Ultramarin mit Alkalicyaniden werden die Ultramarine vollkommen entschwefelt und gehen in ein farbloses, dem Nephelin bzw. Kaliophililit gleichartig zusammengesetztes Silikat $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}_6^{\text{I}}\text{O}_{24} = 3(\text{R}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ über. Kieselreichere Ultramarine behalten darüber hinaus ihren Überschuß an Kieselsäure.

2. Bei der Entschwefelung wird zunächst überwiegend der polysulfidische (elementare) Schwefel als Rhodanid an die Cyanidschmelze abgegeben. Allmählich nimmt auch die Abgabe des monosulfidischen Schwefels zu. Sie ist der späterhin die Reaktion beherrschende Vorgang.

3. Obgleich der monosulfidische Schwefel nicht dem Ultramaringitter angehört, ist er doch mit einem Teil des Gitteralkalis so stark verbunden, daß er dieses dem Gittergefüge entreißt und als Na_2S in die Alkalicyanidschmelze eingeht. Trotzdem bleibt das Ultramaringitter bei denjenigen Ultramarinen erhalten, die auf der Basis $\text{Al}_6 : \text{Si}_6$ aufgebaut sind.

4. Ultramarine mit überschüssiger Kieselsäure ergeben bei der Alkalicyanidschmelze Reaktionsprodukte mit einem teilweise neuen Gitter, das möglicherweise durch eine Reaktion zwischen dem Ultramaringitterbestandteil und der überschüssigen Kieselsäure durch die Flußmittelwirkung des Cyanides entstanden ist.

5. Die Befunde von F. M. JAEGER über die Größe der Elementarzelle der Ultramarine werden bestätigt und erweitert: Die Kantenlänge a der kubisch (T_c'') kristallisierenden Elementarzelle ist:

Grün $a = 9,14 \text{ \AA}$; Blau $a = 9,16 \text{ \AA}$; Violett $a = 9,08 \text{ \AA}$;

Rot $a = 9,05 \text{ \AA}$; Gelb $a = 9,09 \text{ \AA}$.

Violett, Rot und Gelb zeigen in zunehmendem Maße verschwommene Röntgenogramme, bei denen, zunehmend vom Violett zum Gelb, Linien fehlen.

6. Die Gitterkonstante des schwefelfreien Ultramarinrestes aus Grün ist $a = 9,19 \text{ \AA}$. Eine Veränderung des Ultramaringitters ist also durch die Alkaliabtrennung nicht eingetreten.

7. Für die kubisch kristallisierenden Ultramarinreste von der Zusammensetzung des Nephelins (NaCN-Schmelze) und des Kaliophililites (KCN-Schmelze) werden die Namen Pseudonephelin und Pseudokaliophililit vorgeschlagen.

8. Für die Einordnung des Ultramarins bzw. Ultramarinsilikates in das System der verwandten Alkali-Aluminiumsilikate (Permutite — Zeolithe — Nephelin — Kaolin) wird ein Schema gegeben.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1935.

Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikaten. X.¹⁾**Das System Ultramarinsilikat/Schwefel**VON ERHARD GRUNER UND JOHANNES FÖRSTER²⁾

Mit 4 Figuren im Text

I. Abgrenzung der Ultramarin-Theorien

Das System Ultramarinsilikat/Schwefel hat schon seit Jahrzehnten Chemiker und Mineralogen gleichermaßen angelegentlichst interessiert. Indessen konnte eine Entscheidung, in welcher Weise der Schwefel dem Ultramarin eingegliedert ist und welches die Ursachen der charakteristischen Färbungen sind, bisher noch nicht gefällt werden. Heute stehen bezüglich der Schwefelbindung in den Ultramarinen zwei Theorien gegenüber: Die eine, von C. BRÖGGER und H. BÄCKSTRÖM³⁾ begründet, nimmt chemische Bindung zwischen Ultramarinsilikat und Schwefel in Form von sulfidischem bzw. polysulfidischem Schwefel an. Dies letztere ist experimentell oft und einwandfrei begründet worden. Die mehr physikalisch-chemische, von Wo. OSTWALD⁴⁾ und J. HOFFMANN⁵⁾ vertretene Theorie sieht in den Ultramarinen lediglich feste Lösungen von Schwefel im Ultramarinsilikat. Diese Annahme stützt sich indessen ausschließlich auf Analogieschlüsse oder theoretische Erörterungen, nicht aber auf experimentelle Untersuchungen. So oft solche angestellt wurden, um die Kolloidnatur des Ultramarinschwefels zu zeigen, sind sie stets erfolglos verlaufen⁶⁾. Trotzdem hat die OSTWALD'sche Theorie viele Anhänger; und der autoritären Meinungsäußerung OSTWALD's und dem damit gleichzeitig zusammenfallenden Aufblühen der Kolloid-

¹⁾ Nr. IX, voranstehende Arbeit. Die Inhalte der Arbeiten Nr. IX und X wurden zusammengefaßt auf der 40. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Berlin vorgetragen.

²⁾ Dissertation der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden.

³⁾ C. BRÖGGER u. H. BÄCKSTRÖM, Z. Kristallogr. 18 (1890), 2, 209.

⁴⁾ Wo. OSTWALD, Kolloidchem. Beih. 2 (1911), 409; Z. Kolloidchem. 12 (1913), 61.

⁵⁾ J. HOFFMANN, Z. Kolloidchem. 10 (1912), 275.

⁶⁾ C. DOELTER, Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. 124 (1915), 37; J. HOFFMANN, Chem.-Ztg. 34 (1910), 821.

chemie ist es zuzuschreiben, daß sie in fast alle Lehrbücher Eingang gefunden hat. Indessen ist es schon seit jeher aufgefallen, daß gewisse Reaktionen realisierbar sind, die unbedingt zur Annahme monosulfidischen Schwefels in den weißen, grünen und blauen Ultramarinarten zwingen. Das geht aus sehr vielen Äußerungen in der Literatur [z. B. C. DOELTER¹⁾] hervor. Aus diesem Grunde hat sich keine der beiden Ansichten allein durchzusetzen vermocht. Zur Abwägung der beiden Theorien seien diejenigen Reaktionen und Erscheinungen bei den Ultramarinen zusammengestellt, die die eine oder die andere Theorie stützen können oder gar auf beide zutreffen.

1. Reaktionen, die für chemische Bindung zwischen Schwefel und Ultramarinsilikat bzw. gewissen Bestandteilen desselben sprechen.

+a) Schwefelwasserstoffentwicklung bei den weißen, grünen und blauen Arten, Schwefeldioxydentwicklung bei den violetten, roten und gelben Arten bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren²⁾.

+b) Ausfällen von elementarem Schwefel neben H₂S- oder SO₂-Entwicklung bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren, analog der Zersetzung der Polysulfide, Thiosulfate usw.; vgl. auch unter 2.

+c) Der Schwefel kann mit Lösungsmitteln nicht extrahiert werden.

d) In der oxydischen Formulierung der Ultramarine (weiß, grün, blau) vertritt stets ein Atom Schwefel ein Atom Sauerstoff. Nur der restliche Schwefel erscheint als freier bzw. Polysulfidschwefel³⁾. Dementsprechend ist z. B. in den kieselarmen Ultramarinen das Verhältnis von Al : Si : S_(H₂S) = 6 : 6 : 1.

e) Größte Beständigkeit des Schwefels gegen Temperatursteigerung und oxydierende Einflüsse⁴⁾.

f) Farbänderungen (blau → farblos → blau) bei Reduktion und Wiederoxydation von Ultramarinblau ohne Entzug von Schwefel⁵⁾. Vgl. auch unter 2.

¹⁾ C. DOELTER, Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. **124** (1915), 44.

²⁾ Die mit + bezeichneten Reaktionen und Erscheinungen sind allgemein bekannt und bedürfen keines Literaturhinweises.

³⁾ Vgl. die Analysen und Formelberechnungen in R. HOFFMANN, Ultramarin. Braunschweig 1902.

⁴⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER Ber. **65** (1932), 250; Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 372.

⁵⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 377; **212** (1933), 420.

g) Farbänderung durch geeignete Behandlung mit gewissen Stoffen [NH_4Cl , Chlor, HCl (Gas)] unter gleichzeitigem Entzug von Schwefel und Alkali¹⁾.

h) Farbänderung bei Basenaustauschreaktionen ohne Entzug von Schwefel: Na-Ultramarin = blau; Ag-Ultramarin = gelb; Zn-Ultramarin = farblos; Rückverwandlung dieser in Na-Ultramarin = blau²⁾.

i) Entfärbung von Ultramarinblau beim Entzug von Alkali ohne Verminderung des Schwefelgehaltes mit Äthylenchlorhydrin³⁾.

k) Entfärbung von Ultramarinblau durch Alkaliaufnahme, ohne Veränderung des Schwefelgehaltes (Formiatschmelze)⁴⁾.

l) Beim Ersatz von OH-Gruppen in Permutiten durch SH-Gruppen entstehen farblose Sulfidpermutite, die durch Oxydation in blau gefärbte Polysulfidpermutite übergehen, die ihrerseits in echte Ultramarine übergeführt werden können⁵⁾.

m) Durch die Alkalicyanidschmelze wird nicht nur Schwefel als Rhodanid gelöst, sondern Alkalisulfid selbst aus dem Ultramarin entfernt⁶⁾.

2. Reaktionen und Erscheinungen, die eine rein kolloidchemische Betrachtungsweise gestatten:

+a) Beim Ansäuern mit verdünnten Säuren entsteht kolloider Schwefel. Vgl. auch unter 1.

+b) Die Tatsache, daß kolloider Schwefel oftmals blaue oder anders gefärbte Solvate gibt⁷⁾, legt Wo. OSTWALD (l. c.) seiner Ultramarintheorie zugrunde.

c) Durch Röntgenaufnahmen ist erwiesen, daß u. a. auch der Schwefel nicht als Gitterbestandteil im Ultramarin enthalten ist⁸⁾.

d) Farbänderungen (blau → farblos → blau) bei Reduktion und

¹⁾ Vgl. R. HOFFMANN, l. c. S. 91ff., 120ff.

²⁾ F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. **97** (1929), 320.

³⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 369.

⁴⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. **65** (1932), 250.

⁵⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 232; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 247; Fortschr. d. Min. **1931**, 329.

⁶⁾ E. GRUNER, voranstehende Arbeit.

⁷⁾ A. LOTTERMOSER, Beitrag im Abegg über kolloiden Schwefel; Wo. OSTWALD, Kolloidchem. Beih. **2** (1911), 409. — Der Vergleich der blauen Ultramarinfarbe mit der kolloider Schwefellösungen ist wohl von W. BILTZ (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1904, 307) erstmalig geführt worden, obgleich schon L. WÖHLER [Lieb. Ann. **86** (1853), 373] ganz kurz einmal darauf hinweist.

⁸⁾ F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. **97** (1929), 320. — Weitere Literaturangaben vgl. voranstehende Arbeit.

Wiederoxydation von Ultramarinblau ohne Entzug von Schwefel. Vgl. auch unter 1.

Nach dieser Zusammenstellung sprechen weitaus mehr Kriterien für eine chemische Bindung mindestens eines Teiles des Schwefels im Ultramarin als dagegen. Trotzdem wird man die kolloidchemische Betrachtungsweise nicht völlig entbehren können. Auch wird man gut tun, zunächst das Problem der Färbung und das der Schwefelbindung in den Ultramarinen — beide wurden bisher stets miteinander verknüpft behandelt — zu trennen. Denn über die Ursachen der Färbung anorganischer Stoffe weiß man trotz eifrigster Bemühungen¹⁾ noch nichts Endgültiges. Die Ergebnisse, die die Verfolgung des quantitativen thermischen Schwefelabbaues der Ultramarine zeigten, zwingen aber dazu, sich bestimmte Vorstellungen über den Aufbau der Ultramarine, besonders über den Zustand des Schwefels in ihnen, zu machen.

II. Das System Ultramarinsilikat/Schwefel

Der thermische Abbau der Ultramarine — es eignen sich nur die grünen und blauen Arten dazu, weil die violetten, roten und viel-

leicht auch die gelben Arten noch andere flüchtige Bestandteile als Schwefel enthalten²⁾ — geschah in engster Anlehnung an die von W. BILTZ und R. JUZA³⁾ entwickelte Methodik (schematisch in Fig. 1):

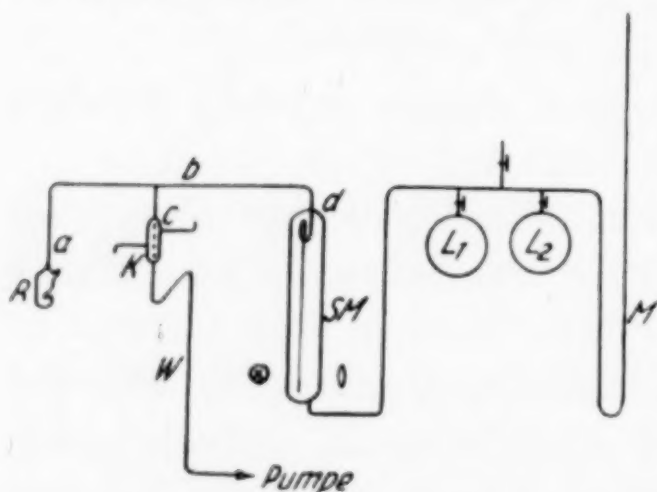


Fig. 1

R = Reaktionsbirne; $a b c d$ = geheizte Quarzkapillare; $S M$ = Spiralmanometer; K = Quarzkühler; $L_1 L_2$ = Luftpuffer; W = Quarzkondensationsrohr; M = Quecksilbermanometer; $\otimes \theta$ = Ablesevorrichtung mit Lampe

Abbau in einer über den Siedepunkt des Schwefels geheizten Quarzapparatur ($a b c d$) mit Spiralmanometer ($S M$), Abschluß des Systems nach außen durch einen Schwefelpfropf, der sich durch Kühlung innerhalb des Quarzkühlers (K) bei (c) bildet, und Messung des

Schwefeldampfdruckes durch Kompensation mit den Luftpuffern (L_1 und L_2). Die Wägung des Schwefels der Gasphase und des

¹⁾ K. A. HOFMANN, Ann. Chem. **342** (1905), 373; W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **169** (1923), 169.

²⁾ Vgl. Abschnitt B der voranstehenden Arbeit.

³⁾ W. BILTZ u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 161.

Pfropfens geschieht nach dem Übertreiben und Kondensieren im Quarzrohr (W).

Die zum Abbau der Ultramarine notwendigen Temperaturen wurden in sehr einfachen, selbst gefertigten Widerstandsöfen aus Chromnickeldraht erzeugt¹⁾. Der von J. FÖRSTER und E. GRUNER²⁾ beschriebene Temperaturregler gestattete die Einhaltung einer beliebigen konstanten Temperatur zwischen $200-1000^\circ \pm 1-2^\circ\text{C}$ bei monatelanger Versuchsdauer.

1. Blaues Ultramarin (UII)³⁾

Mit der molekularen Zusammensetzung $\text{Al}_6\text{Si}_8\text{Na}_{8,5}\text{O}_{24}\text{S}_{4,3}$ enthält das Ultramarin 11,93% Gesamtschwefel, d. h. 3,99% $\text{S}_{(\text{H}_2\text{S})}$ und 7,94% $\text{S}_{(\text{element.})}$. Die Abgabe von Schwefel aus diesem Ultramarin erfolgt oberhalb 600° . Die Kurve des isothermen Abbaues ergibt für jede angewandte Temperatur eine steil abfallende Linie, die ihren Nullpunkt erreicht, wenn noch beträchtliche Mengen von Schwefel im Bodenkörper vorhanden sind. Mit den so entstehenden Scharen von Isothermen bekommt der Schwefelabbau des Ultramarins dasselbe Gepräge wie der Wasserabbau der Zeolithe und Permutite⁴⁾: Definierte Schwefelungsstufen sind in keinem Stadium des Abbaues zu erkennen. Selbst der Übergang der Polysulfid- in die Monosulfidstufe — beide an sich analytisch leicht erkennbar — drückt sich in den Abbaukurven nicht aus (Fig. 2).

Trotzdem aber erleidet das Ultramarin mit der vollendeten Entfernung des polysulfidischen (elementaren) und dem beginnenden Angriff des monosulfidischen Schwefels eine überraschende Veränderung: Verließ bisher der Abbau ohne wesentliche äußere Veränderungen —

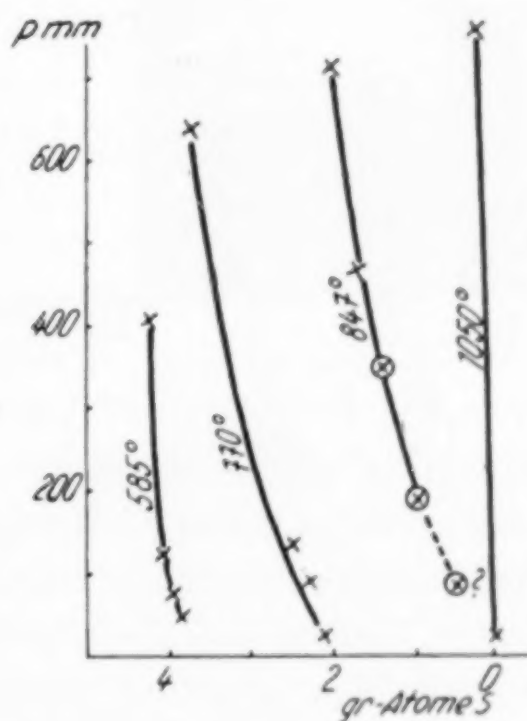


Fig. 2. p/x -Diagramm von UII

¹⁾ Apparative Einzelheiten sind der Originalarbeit der Dissertation JOH. FÖRSTER, Dresden 1935, zu entnehmen.

²⁾ J. FÖRSTER u. E. GRUNER, Z. Elektrochem. **41** (1935), 9.

³⁾ Näheres über Zusammensetzung und Art der hier untersuchten Ultramarine vgl. voranstehende Arbeit.

⁴⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 321.

die leuchtend blaue Farbe von UII macht anfänglich einer mehr stumpfen, späterhin allmählich aufhellenden, lichtblauen Farbe Platz — so überzog sich von dem Punkte des Abbaues an, wo der Schwefelgehalt des Bodenkörpers den des monosulfidischen Ultramarins unterschreitet, das Quarzreaktionsgefäß, auch über dem Ultramarin, innen mit einer dünnen, späterhin undurchsichtigen braunen Schicht. Die Temperatur, bei der der Abbau bis zu diesem Punkte vorgeschritten war, betrug 847° . Wenn das Reaktionsgefäß keinen beträchtlichen Temperaturschwankungen unterworfen wurde, ließ sich der Abbau meist trotz der braunen Innenschicht noch ein



Fig. 3

ganzes Stück weiterführen. Doch traten alsbald Störungen in der Konstanz der Schwefeldampfdrucke auf, die die Annahme des Eindringens von Fremdgasen (Luft) wahrscheinlich machten. Zu gleicher Zeit etwa bildeten sich im Inneren der Wandung des Quarzreaktionsgefäßes Kristallisationszentren, die im fortgeschrittenen Stadium den Eindruck weißer Pusteln hervorriefen. Gleichzeitig damit zeigten sich auch dem bloßen Auge deutlich Risse im Glase (Fig. 3).

Zur Vermeidung dieses Übelstandes wurde das Ultramarin in kleinen Magnesia-tiegelchen mit feinstem Quarzsand überdeckt und so in das Reaktionsgefäß gebracht.

Späterhin wurde wegen der geringen Reaktionsfähigkeit des Quarzes¹⁾ ausgeglühte amorphe Kieselsäure verwendet, doch trat eine endgültige Besserung nicht ein. Aus diesem Grunde mußte der Abbau an diesen Stellen unterbrochen und der Bodenkörper analysiert werden, um als neue Substanz im erneuerten Reaktionsgefäß weiter abgebaut zu werden. Die Kurvenstücke, die diesem Stadium des Abbaues entsprechen, sind dann auf die ursprüngliche Einwaage umgerechnet worden.

Die Hoffnung, durch Verminderung des Schwefelgehaltes beim Abbau einen Übergang des blauen Ultramarins in grünes und späterhin in weißes zu erhalten, erfüllte sich nicht: Das Ultramarin blieb blau, solange der Abbau beobachtet werden konnte, was bis etwa zu einem Gehalt von 0,2 g-Atome Schwefel im Bodenkörper möglich

¹⁾ R. SCHWARZ, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 422; E. GRUNER u. J. ELÖD, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 269.

war, wenngleich auch die Farbintensität stark abgenommen hatte. Die Schwefelfreiheit des Bodenkörpers wurde jedoch nie ganz erreicht, etwa 0,01 g-Atome Schwefel blieben im Bodenkörper zurück. Denn bevor der Abbau bis zur Schwefelfreiheit gelangte, sinterte der Bodenkörper zu einer äußerst harten, dichten schwärzlichen Masse zusammen, die die analytische Zusammensetzung 16,62% Al, 22,81% Si, 14,66% Na, 0,32% S hatte. Unter Vernachlässigung des Schwefelanteiles ergibt sich daraus eine molekulare Zusammensetzung von $\text{Al}_6\text{Si}_8\text{Na}_{6,3}\text{O}_{28}$. Damit ist aber der gleichzeitige Verlust von Schwefel und Alkali beim thermischen Abbau von Ultramarin nachgewiesen. Das geht auch aus der Analyse eines Zwischenproduktes beim Abbau hervor (Abbauprodukt am Ende der 847°-Isotherme):

III (Blau):	11,93% S = 4,3 g-Atome Schwefel
	16,79% Na = 8,5 g-Atome Natrium
Abbauprodukt 847°:	0,77% S = 0,24 g-Atome Schwefel
	15,37% Na = 6,65 g-Atome Natrium
Endprodukt des Abbaues:	0,32% S = 0,01 g-Atome Schwefel
	14,66% Na = 6,3 g-Atome Natrium

Von dem restlichen Alkali im Bodenkörper sind 6 g-Atome dem unveränderlichen Silikat $\text{Al}_6\text{Si}_8\text{Na}_6\text{O}_{28}$ ($= 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$) zuzuschreiben. Erst der über 6 g-Atome hinausgehende Anteil an Alkali kann mit dem restlichen Schwefel in Zusammenhang gebracht werden.

Macht man dann noch die begründete Annahme, daß von den 4,3 g-Atomen Gesamtschwefel im Ultramarin 3,3 g-Atome Polysulfidschwefel den Ultramarinverband verlassen, ohne Alkali mitzureißen, so stehen abgebauter Monosulfidschwefel und abgebautes Alkali im Abbauprodukt 847° im Verhältnis 1:2,6 und im Endprodukt wie 1:2,2, d. h. nahezu entsprechend Na_2S . Es ist auffällig, daß im Bodenkörper stets etwas überschüssiges Alkali enthalten ist.

Auch bei der Reaktion zwischen Ultramarin und geschmolzenen Alkalicyaniden (l. c.) riß der austretende monosulfidische Schwefel Alkali aus dem Gitterverbande heraus. Die Übereinstimmung der Erscheinungen ist damit sichergestellt, doch bleibt es ungewiß, in welcher Weise der gleichzeitige Austritt von Schwefel und Natrium geschieht; denn über Schmelzpunkt und thermische Dissoziation des Natriumsulfides weiß man nichts Sicheres. Nach älteren Angaben soll Na_2S völlig unschmelzbar sein, sofern es frei von Poly-

sulfid ist¹⁾. Nach J. S. THOMAS und A. RULE²⁾ liegt der Schmelzpunkt oberhalb 800°. In Übereinstimmung damit bestimmte K. FRIEDRICH³⁾ den Erstarrungspunkt mit 920°. Weiter berichten E. RENGAGE und N. COSTEANU⁴⁾, daß Na_2S bei „hohen Temperaturen“ schmilzt und sich dabei unter Abgabe von Metalldämpfen zersetzt. Danach könnte die Möglichkeit bestehen, daß sich im letzten Stadium des Ultramarinabbaues (zwischen 880 und 1050°) in der Dampfphase Schwefel- und Natriumdampf gleichzeitig befinden. Wenngleich man das auch für ziemlich unwahrscheinlich halten muß, so scheint doch die Beobachtung von J. HOFFMANN⁵⁾, daß Quarzglas, wie überhaupt Silikatgläser, durch Alkalimetalldämpfe schon bei 550° braun gefärbt und dabei oberflächlich zu Silicium reduziert werden, für ein gleichzeitiges Vorhandensein von Schwefel- und Natriumdampf in der Gasphase zu sprechen. Eigene Versuche bestätigten die Ergebnisse von J. HOFFMANN.

Eine andere — vielleicht wahrscheinlichere — Möglichkeit besteht darin, daß das Natriumsulfid oder wenigstens Teile davon unzersetzt aus dem Ultramarin in die Dampfphase gelangt und bei der hohen Temperatur mit dem Quarzglas reagiert. Daß Quarz von Alkalisulfid angegriffen wird, beobachteten schon E. TIEDE und H. REINICKE⁶⁾, ohne sich näher über die Reaktion zu äußern. Hier bestehen für die Bildung des braunen Siliciumbezuges des Reaktionsgefäßes verschiedene Möglichkeiten.

Wir müssen bekennen, daß das thermische Verhalten des Natriummonosulfides einerseits und dessen Reaktionsmöglichkeiten mit Siliciumdioxid andererseits noch eingehender Untersuchungen bedarf, um nähere und endgültige Aussagen über die Art der gleichzeitigen Alkali- und Schwefelabgabe aus den Ultramarinen machen zu können. Das soll bei Gelegenheit nachgeholt werden. Doch glauben wir, daß das die prinzipiellen Erkenntnisse nicht wesentlich beeinflußt.

Die röntgenographische Verfolgung des Ultramarin-Schwefelabbaues liefert das charakteristische Röntgenogramm des Ultra-

¹⁾ H. v. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie 4 (1886), 706.

²⁾ J. S. THOMAS u. A. RULE, Journ. chem. Soc. 111 (1917), 1072.

³⁾ K. FRIEDRICH, Metall u. Erz 11 (1914), 85.

⁴⁾ E. RENGAGE u. N. COSTEANU, Compt. rend. 156 (1913), 791.

⁵⁾ J. HOFFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 272; Sprechsaal 66 (1933), Nr. 6, S. 16.

⁶⁾ E. TIEDE u. H. REINICKE, Ber. 56 (1923), 667.

marins bis zu dem Punkte, wo der Alkaliaustritt beginnt. Von hier ab zeigt sich mit zunehmendem Abbau ein völlig anderes Röntgenbild: das des Nephelins (vgl. die röntgenographischen Ergebnisse und Fig. 3 der voranstehenden Arbeit).

Der thermische Abbau des Ultramarins verläuft damit in ganz ähnlicher Weise wie der durch die Alkalicyanidschmelze erzwungene. Entstand dort aber ein Nephelin mit Ultramaringitter (Pseudonephelin, kubisch raumzentriert), so bildet sich hier unter Übergehung der Pseudonephelinstufe kristallographisch gekennzeichnetes Nephelin (hexagonal). Daß das bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur bereits möglich ist, ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Flußmittelwirkung des Alkalisulfides bzw. dessen Zerfallsprodukten zuzuschreiben¹⁾. Jedenfalls wandelt sich reiner Pseudonephelin bei 1050°, der höchsten während des Abbaues angewandten Temperatur, nicht in hexagonalen Nephelin um. Es hat den Anschein, als ob das ohne Kristallisatoren nur auf dem Wege über die Schmelze des Systems möglich sei.

2. Grünes Ultramarin (UI)

Der Gesamtschwefelgehalt von UI mit 6,68% verteilt sich auf 3,30% $S_{(H_2S)}$ und 3,38% $S_{(elem.)}$, d. h. Mono- und Polysulfidschwefel stehen nahezu im Verhältnis 1 : 1. Die molekulare Zusammensetzung von UI ist $Al_6Si_6Na_8O_{24}$. Die Erscheinungen beim Abbau sind ganz die gleichen wie bei UII, doch erfolgt die Schwefelabgabe erst bei 750°. Von der Erreichung der Zusammensetzung des monosulfidischen Ultramarins an wird wieder Alkali abgegeben, das sich in der gleichen materialzerstörenden Weise zu erkennen gibt wie beim blauen Ultramarin. Bei etwa 1050° wurde wieder praktisch das Ende des Schwefelabbaues erreicht, obgleich der Bodenkörper noch etwa 0,1 g-Atome Schwefel enthielt. Das Endprodukt ist auch hier ein schwärzlicher, gesinterter harter Körper, der, abgesehen von seinem geringen Schwefelgehalt, analytisch und röntgenographisch als Nephelin identifiziert werden konnte: 18,85% Al, 19,77% Si, 16,00% Na ($= Al_6Si_6Na_6O_{24}$). War bei UII ein Nephelin entstanden, der infolge der Zusammensetzung des kieselreichen Ultramarins (Blau) reichlich überschüssige Kieselsäure enthielt (die aber das Röntgenogramm keineswegs beeinflußt)²⁾, so ist hier wegen des Molekularverhältnisses

¹⁾ J. JAKOB, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 229.

²⁾ F. M. JAEGER, l. c. Vgl. darüber auch W. EITEL, Physikalische Chemie der Silikate; Leipzig 1929, S. 42.

$\text{Al}_6 : \text{Si}_6$ in UI reiner Nephelin in bezug auf den Kieselsäuregehalt gebildet worden.

3. Abbau der Systeme Ultramarin/Schwefel

Für die Erforschung des Ultramarinproblemcs ist die Kenntnis des Verhaltens einer Ultramarin-Schwefelmischung notwendig. Bei deren Untersuchung wurde von mehreren Gesichtspunkten ausgegangen:

a) Gleiche Mengen UII und Schwefel wurden in einem Tiegel zusammengeschmolzen; die erkaltete Masse wurde mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlethapparat extrahiert. Es ergab sich, daß das Gewicht des angewandten Ultramarins unverändert geblieben ist, d. h. daß der gesamte, in das System hineingebrachte Schwefel wieder entfernt worden ist.

b) In der gleichen Weise wurde UI behandelt. Auch hier ließ sich der gesamte zugebrachte Schwefel wieder entfernen.

c) Gleiche Mengen UII bzw. UI und Schwefel wurden im evakuierten Bombenrohr auf 450° erhitzt und wie unter a) behandelt. Die gesamte zugebrachte Schwefelmenge ist wieder extrahierbar.

d) Ein nach c) hergestelltes Gemisch aus UI und Schwefel wurde im Quarztensimeter abgebaut. Fig. 4 zeigt, daß eine Reaktion zwischen dem grünen Ultramarin und Schwefel nicht eingetreten ist. Der Schwefel behält von Anfang des Abbaues an bis nahezu zum Ende seinen eigenen Dampfdruck ($p_{360^\circ} = 190 \text{ mm}$).

e) UI wurde mit Natriumsulfid im bedeckten Tiegel geschmolzen. Es färbt sich blau. Auch beim Schmelzen mit Natriumsulfit geht es (unter Alkaliaufnahme) in Blau über.

Aus diesen Versuchen geht zweierlei hervor, das für die Chemie der Ultramarine von Bedeutung ist: Einmal sind Ultramarinblau und -grün an Schwefel „gesättigt“, und zum andern Male geht Grün durch Schwefelaufnahme nicht in Blau über, ebenso wie dieses durch Schwefelentzug beim Abbau nicht in Grün übergeht. Die Farbänderung Grün \rightarrow Blau während des Ultramarinbrandes ist also nicht durch mengenmäßige Veränderung des Schwefelanteiles zu erklären, sondern nur durch gleichzeitig erfolgende Veränderung des Alkalianteiles¹⁾. Damit entfällt auch mit größter Wahrchein-

¹⁾ Über die Bedeutung des Alkalis im (blauen) Ultramarin haben K. LESCHIEWSKI und H. MÖLLER [Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 369] bereits eingehend berichtet.

lichkeit die Annahme, daß die verschiedenen Färbungen der Ultramarine auf verschiedenen Dispersitätsgrad des Schwefels zurückzuführen sind.

4. Das System Nephelin-Pseudonephelin/Schwefel

Nephelin und Pseudonephelin entstehen aus Ultramarinen (des Atomverhältnisses $\text{Al}_6 : \text{Si}_6$) durch Entzug des gesamten Schwefels und Entfernung zweier Alkaliatome aus dem Gitter. Bei der Untersuchung des Pseudonephelins (l. c.) war bereits beobachtet worden, daß eine Blaufärbung (mittels einer Salpeterschmelze oder durch bloßes Erhitzen an der Luft) nicht mehr eintritt, wenn das Endprodukt der Alkalicyanidschmelze schwefelfrei ist oder höchstens noch Spuren von Schwefel enthält. Mit dieser Beobachtung stehen die folgenden in Übereinstimmung:

a) Pseudonephelin, mit der gleichen Menge Schwefel zusammengeschmolzen und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, verbindet sich nicht mit dem Schwefel. Der Rückstand ist weiß und schwefelfrei.

b) Nephelin, synthetisch aus Kaolin und Soda hergestellt¹⁾, in gleicher Weise behandelt, liefert dasselbe Ergebnis.

c) Pseudonephelin, mit wasserfreiem Natriummonosulfid an der Luft erhitzt, ergibt eine intensive Blaufärbung, die auch nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff bestehen bleibt.

d) Nephelin, nach c) behandelt, ergibt keine Färbung²⁾. Der Rückstand ist nach dem Waschen mit Wasser und Schwefelkohlenstoff schwefelfrei. Auch J. HOFFMANN³⁾ fand, daß Nephelin nicht in Ultramarin übergeführt werden kann.

e) Eine Pseudonephelin-Schwefelschmelze wird im Quarztensimeter abgebaut. Die isotherme Abbaukurve verläuft wie die des Abbaues einer Ultramarin-Schwefelschmelze: Der Dampfdruck des reinen Schwefels stellt sich so lange ein, als Schwefel im Bodenkörper vorhanden ist (Fig. 4).

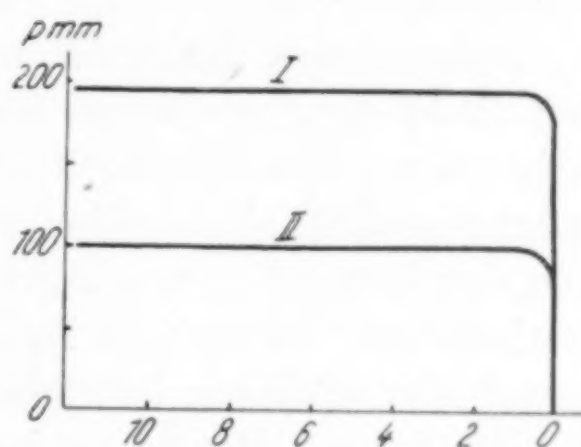


Fig. 4. I = U-Grün/Schwefel bei 360°
II = Pseudonephelin/Schwefel b. 340°

¹⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 319.

²⁾ Vgl. L. BOCK, Die Konstitution der Ultramarine. Braunschweig 1924, S. 41.

³⁾ J. HOFFMANN, Z. angew. Chemie **43** (1930), 396.

Auch diese Versuche zeigen wieder mit aller Deutlichkeit, daß es nicht nur der Schwefel ist, der den Ultramarincharakter bedingt. Neben dem Schwefel sind es vielmehr ganz bestimmte Alkaliatome bzw. Ionen des Ultramaringitters, die gemeinsam mit dem Schwefel die charakteristischen Merkmale der Ultramarine erzeugen. Hier ist die Gegenüberstellung des Pseudonephelins und des Nephelins in ihrem Verhalten zu Schwefel und Alkalisulfid von Bedeutung: Beim Pseudonephelin, in dem die Ultramarinstruktur erhalten geblieben ist, bildet sich mit Na_2S an der Luft leicht und haltbar Ultramarin zurück, während mit Nephelin, der ein dem Ultramarin völlig fremdes Gitter aufweist, kein Ultramarin zurückgebildet werden kann. Somit sind nicht nur die beiden, vom Schwefel entrissenen Alkaliionen des Gitters von höchster Bedeutung für die Ultramarinbildung, sondern auch die Erhaltung des Gittergefüges an sich. Das bestätigt die Befunde von K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER und E. PODSCHUS¹⁾, daß die Bildung der blauen (und wohl auch der grünen) Ultramarinfarbe von dem gleichzeitigen Zusammentreffen dreier Voraussetzungen abhängig ist: Von der Anwesenheit sulfidischen Schwefels, von der Gegenwart von Alkali und von dem Bestehen des Ultramaringitters. Diese von K. LESCHEWSKI und seinen Mitarbeitern zuerst klar erkannte Tatsache ist wohl eine der wichtigsten Fortschritte der Ultramarinchemie; denn damit werden zwangsweise alle Körper aus dem begrifflichen Rahmen „Ultramarin“ hinausgedrängt, die, so interessant sie sonst sein mögen, innerhalb der Ultramarinchemie nur Verwirrung angerichtet haben, so z. B. die von J. HOFFMANN²⁾ beschriebenen „Borultramarine“.

III. Die Analogien zwischen Ultramarinen und Permutiten-Zeolithen

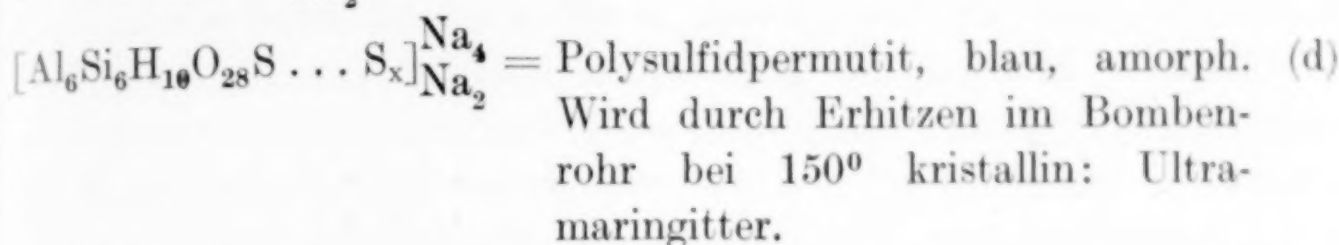
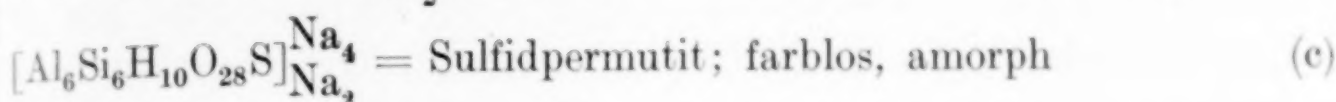
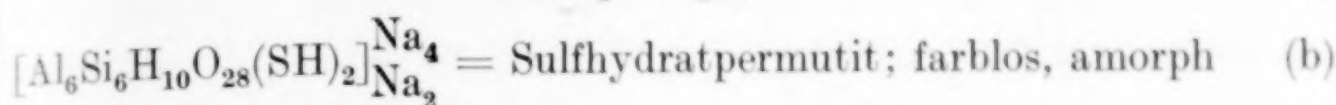
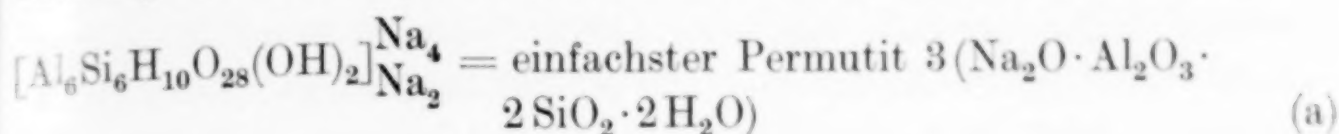
Seit der Beobachtung von F. SINGER³⁾, daß sich Permutite mit Alkalipolysulfidlösungen blau färben, sind Ultramarine und Zeolithe bzw. Permutite stets miteinander in konstitutionelle Zusammenhänge gebracht worden, ohne daß aber experimentelle Unterlagen dafür gesucht wurden. Nach F. SINGER (l. c.) „wäre nur das Wasser des Zeolithes durch Sulfid zu ersetzen, um vom Zeolith zum Ultramarin zu gelangen“.

¹⁾ K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER u. E. PODSCHUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 317.

²⁾ J. HOFFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 37 und frühere Arbeiten.

³⁾ F. SINGER, Diss. Berlin 1910.

Die Aufklärung dieses eigenartigen Verhaltens der Permutite gelang E. GRUNER und E. HIRSCH¹⁾ durch die systematische Untersuchung des Verhaltens der Permutite zu Alkalisulfidlösungen:



Ohne Zweifel liegt hier eine Übereinstimmung der SINGER'schen Vermutung mit den experimentellen Ergebnissen vor, trotzdem aber liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Denn es ist ja nur ein ganz bestimmter Teil des Permutitwassers, dessen OH-Gruppen durch SH-Gruppen ersetzbar sind, und deren Oxydation zu Polysulfidgruppen wiederum den Ultramarincharakter erst hervorruft. Der andere, größere Teil des Permutitwassers konnte auch rechnerisch als wirklich osmotisch gebundenes Wasser erkannt werden²⁾. Im einfachsten Permutit (a) sind es vier Mole Wasser, die sich im Molekül aufhalten, ohne irgendwelche chemische Funktionen zu erfüllen. Bringt man diese als H_8O_4 von der eigentlichen Permutitformulierung in Abzug, so erhält man aus (a) $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}_{24}]_{\text{Na}_2}^{\text{Na}_4}$. Daraus ist die von F. M. JAEGER angegebene Formel des Radikals $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}_8\text{O}_{24}]^{\cdot\cdot}$, des Gitterbestandteiles aller Ultramarine³⁾, ohne weiteres ableitbar. In Anlehnung an die Schreibweise für die Zeolithe und Permutite wird man dann die Ultramarine [wenigstens Grün und bis zu einem gewissen Grade auch Blau⁴⁾] als $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{R}_2\text{O}_{24}\text{S} \dots \text{S}_x]_{\text{R}_2}^{\text{R}_4}$ formulieren können.

¹⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 232; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 247; Fortschr. d. Min. **1931**, 329.

²⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 142.

³⁾ F. M. JAEGER, Ausführliche Literaturangabe in der voranstehenden Arbeit.

⁴⁾ Im Ultramarinblau ist mehr Alkali enthalten als dieser Formulierung entspricht; allerdings nach F. M. JAEGER nicht gittermäßig gebunden.

Wenn im Voranstehenden Permutite und Zeolithe als gleichwertig in bezug auf die Analogieverhältnisse zu den Ultramarinen erwähnt werden, so muß man doch eine wesentliche Einschränkung machen: Permutite sind chemisch definierte, aber amorphe Körper, Zeolithe sind stets kristallin. Die Ähnlichkeiten in der Art des Wasseraustrittes bzw. des Schwefelausbaues bleiben bestehen, aber die Fähigkeit, blau gefärbte Sulfidkörper zu bilden, ist nur den Permutiten eigen, während die natürlichen Zeolithe nur höchst mangelhaft diese „Ultramarinreaktion“ zeigen¹⁾. Ganz offenbar liegt das daran, daß die natürlichen Zeolithe ausnahmslos ein eigenes Gittergefüge besitzen und somit dem Postulat der Notwendigkeit des Ultramaringitters zur Ultramarinbildung nicht entsprechen. Die Permutite dagegen können leicht zur inneren Orientierung im Sinne des Ultramaringitters veranlaßt werden (E. GRUNER, l. c.).

Die vorerwähnte rein formelle Analogie zwischen Permutiten und Ultramarinen würde indessen höchstens hypothetisches Interesse beanspruchen können, wäre sie nicht durch eine ganze Anzahl von Tatsachen und Beobachtungen gestützt, die zur Annahme auch einer konstitutionellen Analogie zwingen:

a) Ultramarine, Zeolithe und Permutite besitzen gemeinsam die Fähigkeit, ihre Basen auszutauschen²⁾. Die Gründe dafür liegen zweifellos in dem ganz eigenartigen weiträumigen Aufbau dieser Stoffe. Die Hohlräume, die die gitterbildenden Bestandteile innerhalb des Gitters frei lassen, sind der Aufenthaltsort sowohl für das Wasser der Zeolithe³⁾, als auch für den Schwefel der Ultramarine⁴⁾.

b) Zeolithe und Ultramarine können teilweise oder auch vollständig entbast werden, ohne daß das Gittergefüge zusammenstürzt⁵⁾.

c) Die Vorgänge der Entwässerung der Zeolithe (Permutite) und der Entschwefelung der Ultramarine haben völlig das gleiche Ge-

¹⁾ L. BOCK, Die Konstitution der Ultramarine. Braunschweig 1924, S. 38ff. Der Ausdruck „künstliche Zeolithe“ hier und überhaupt in der älteren Literatur umfaßt die Permutite.

²⁾ F. M. JAEGER u. F. A. VAN MELLE, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **36** (1927), 465, 743; K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER u. E. PODSCHUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 317.

³⁾ W. L. BRAGG, The Structure of Silicates; Leipzig 1930; W. H. TAYLOR, Z. Kristallogr. **74** (1930), 1; Proc. Roy. Soc. London A **145** (1934), 80.

⁴⁾ F. M. JAEGER, l. c.

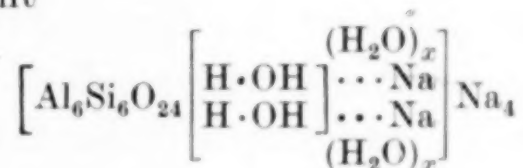
⁵⁾ Für Zeolithe: vgl. W. EITEL, Physikalische Chemie der Silikate, Leipzig 1929, S. 404ff.; für Permutite, obgleich amorph, so doch völlig gleicher Vorgang: E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 337; **204** (1932), 321; für Ultramarine: K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. **67** (1934), 1684.

präge: beide verlaufen in kontinuierlich abfallenden Kurvenzügen, ohne daß definierte Verbindungen dabei auftreten¹⁾.

d) Es hat sich in mancherlei Weise gezeigt, daß in den Permutiten und Zeolithen $2\text{Na}'$ und $2\text{OH}'$ (bzw. in den Sulfidpermutiten $2\text{SH}'$) anders gebunden sind als der Rest von Alkali und Wasser, und zwar im Sinne einer engeren Verbundenheit beider innerhalb des Permutitverbandes²⁾. Das gleiche gilt für 2 Atome Natrium und 1 Atom Schwefel in den Ultramarinen³⁾.

IV. Die konstitutionellen Grundlagen der weißen, grünen und blauen Ultramarine

Vom Zeolithwasser wissen wir, daß es nicht völlig regellos im Gitter der Zeolithe verteilt sein kann, sondern daß es bestimmte Plätze darin bevorzugt (W. H. TAYLOR, l. c., E. GRUNER, l. c.). Diese Plätze sind in der Nachbarschaft der (oder gewisser) Alkaliionen zu suchen, die, von einem Schwarm Wassermolekülen umgeben, einen Teil dieser als starke Dipole hartnäckig festhalten. Schematisch geschrieben, sei dies mit



ausgedrückt. Die kleine eckige Klammer soll dartun, daß die Zeolithe (Permutite) als Alkalisalze komplexer Aluminiumkieselsäuren aufzufassen sind⁴⁾. Die getrennte Aufführung des Zeolithalkalis veranschaulicht dessen chemisch nachweisbare Funktionen (E. GRUNER und E. HIRSCH, l. c.). Innerhalb der großen eckigen Klammer stehen diejenigen Zeolithbestandteile, die den zeolithischen Charakter bedingen. Bezüglich der Einordnung des Wasserschwarms wird in zwei oder mehrere Sphären (entsprechend der Festigkeit der Bindung) unterschieden. Durch $\text{Na} \dots \text{OH}\cdot\text{H}$ seien die am stärksten (vom Alkali) festgehaltenen Wassermoleküle (1. Sphäre) ausgedrückt, während die mit $(\text{H}_2\text{O})_x$ bezeichneten in der zweiten Sphäre dipolartig gebunden zu denken sind.

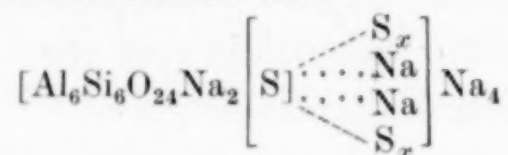
¹⁾ Entwässerungskurven für Zeolithe: vgl. W. EITEL, l. c.; für Permutite: E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 321; Entschwefelung der Ultramarine: voranstehende Arbeit, diese Arbeit.

²⁾ W. H. TAYLOR, l. c.; E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 358; **204** (1932), 232, 247; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 379; **211** (1933), 394; **221** (1934), 142.

³⁾ Diese und voranstehende Arbeit.

⁴⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 337, 358.

Ganz ähnlich wie in den Zeolithen und Permutiten kommt in den Ultramarinen ein Teil des im Gitter wandernden Schwefels in den polarisierenden Bereich der nicht abgesättigten Natriumionen des JAEGER'schen Radikals, wird dort festgehalten und übernimmt so die Rolle des Wassers im Gittergefüge, d. h. er wird sich in unmittelbarer Nähe gewisser Alkaliionen



anhäufen. Doch wird die Kraftfeldwirkung, die von den freien Alkaliionen des JAEGER'schen Radikals ausgeht, mehr als nur die Bildung eines Monosulfides bewirken: Zumindest der dem monosulfidisch orientierten Schwefel (1. Sphäre) am nächsten liegende Anteil des Schwefelschwarmes wird als Polysulfidschwefel (2. Sphäre) nach außen hin in Erscheinung treten¹⁾, wobei es höchst zweifelhaft ist, daß dieser Zustand die endgültige Gruppierung dieses Teiles des Schwefels darstellt (vgl. weiter unten). Die Neigung des Schwefels zur Kettenbildung ist in dem in der großen eckigen Klammer stehenden Ultramarinanteil durch gestrichelte Linien zum Ausdruck gebracht worden. Die so entstehende Verknüpfung, die Alkali und mindestens Teile von Schwefel im Ultramarin zur Schau tragen, ist, allerdings in anderem Zusammenhange, von K. LESCHEWSKI und H. MÖLLER²⁾ des öfteren schon betont worden. Sie prägten den Ausdruck einer „Schutzwirkung“ des Alkalis auf den Schwefel.

Die Umkleidung der beiden Alkaliionen im Ultramaringitter mit der äquivalenten Schwefelmenge erweist sich bei gewissen Eingriffen dank der verfügbaren Ladungen als so fest, daß der Eindruck von Alkalimonosulfid innerhalb des Ultramarinverbandes entsteht. Sie erweist sich sogar fester noch als der Zusammenhalt der Bausteine des Ultramaringitters: Denn die Unmöglichkeit der Entschwefelung der Ultramarine ohne gleichzeitige gewaltsame Entfernung eines Teiles des Alkalis aus dem Gitter ist einwandfrei sichergestellt³⁾.

Die Abbauprobversuche haben in Übereinstimmung mit den Entschwefelungsversuchen in der Alkalicyanidschmelze ergeben, daß dem Gitter erst dann Alkali entrissen wird, wenn dem Ultramarin bereits

¹⁾ Vgl. VAN ARKEL u. DE BOER, Chemische Bindung. Leipzig 1931, S. 174f.

²⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 379; Ber. **67** (1934), 1684.

³⁾ Vgl. voranstehende Arbeit. Angedeutet wurde ein solches Verhalten der Ultramarine auch von K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER, J. BAROLLIER u. E. PODSCHUS [Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 425].

so viel Schwefel entzogen worden ist, daß der Bodenkörper in seiner Zusammensetzung nur noch einem monosulfidischen Ultramarin entspricht. An sich sollte ein monosulfidisches Ultramarin farblos sein und sollte bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren nur Schwefelwasserstoff entwickeln, wie das von H. RITTER¹⁾ dargestellte, oder wie die rein monosulfidischen Zwischenprodukte der Alkalicyanidschmelze. Trotzdem sehen alle Zwischenstadien des thermischen Ultramarinabbaues, solange überhaupt noch Schwefel vorhanden ist, blau bzw. grün aus und scheiden bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren neben der Entwicklung von Schwefelwasserstoff noch elementaren Schwefel ab. Gerade das aber charakterisiert in sichtbarer Weise die Erscheinungen, wie sie auch bei der Entwässerung der Zeolithe und Permutite auftreten²⁾: Solange Schwefel (Wasser) infolge der thermischen Zersetzung das Molekulargefüge verläßt, kommt er in den Wirkungsbereich gewisser Bausteine, die ihn adsorptiv festzuhalten bestrebt sind. Das bedeutet, daß im vorgerückten Stadium des Abbaues die Adsorptionskräfte stärker werden als die Bindungskräfte zwischen Ultramarinrest und Schwefel. Nach den Ergebnissen des Abschnittes 4 ist das aber nur so lange der Fall, als noch monosulfidischer Schwefel und damit auch ein Teil der freien Alkaliionen des JAEGER'schen Radikals vorhanden sind, denn der Pseudonephelin ist nicht in der Lage, Schwefel adsorptiv festzuhalten. Damit muß man annehmen, daß diese eigenartige Adsorptionswirkung Teilen des Ultramarins zuzuschreiben ist, die im Pseudonephelin nicht mehr vorhanden sind.

Wie bei der „zeolithischen Wasserbindung“, die mit all den hier erwähnten Kriterien in den Ultramarinen eine vollkommene, aber fremdstoffliche Parallele gefunden hat, so überlagern auch hier sekundäre Vorgänge die eigentlichen Erscheinungen. Daß die Zwischenprodukte der Ultramarin-Alkalicyanidschmelze trotz erheblichen Schwefelgehaltes im Gegensatz zu denen des thermischen Abbaues farblos aussehen, hat mit Sicherheit seinen Grund darin, daß der austretende Schwefel sofort, ohne Gelegenheit zu haben, sich an das monosulfidische Ultramarin anzulagern, von der Alkalicyanidschmelze anderweit energischer beansprucht wird.

Die Frage, ob in den Ultramarinen rein chemische (BRÖGGER und BÄCKSTRÖM) oder rein physikalische (Wo. OSTWALD) Bindungen vorliegen, ist nunmehr zu beantworten:

¹⁾ H. RITTER, Diss. Göttingen 1860.

²⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 394.

Ganz zweifellos herrschen zwischen dem Gitterbestandteil der Ultramarine (dem JAEGER'schen Radikal) und einem Teile des Schwefels — entsprechend dem monosulfidischen Ultramarin — Bindungsverhältnisse, die dem Kräfteaustausch in chemischen Verbindungen entsprechen. Das berührt nicht die besondere Art des Aufbaues des monosulfidischen Ultramarins hinsichtlich der Gitterbesetzung. Denn bei so hochmolekularen Körpern, wie sie die Alkali-Aluminiumsilikate darstellen, ist fast ausnahmslos das Sauerstoffsilikatgerüst der entscheidende Träger der Gittereigenschaften. Die Bindungsverhältnisse zwischen dem monosulfidischen (weißen) Ultramarin und dem übrigen Teil des Schwefels in den grünen und blauen Arten erweisen sich dagegen mehr den OSTWALD'schen Ansichten entsprechend. Jedoch aber keineswegs so, daß der Dispersitätsgrad des polysulfidisch orientierten Schwefels ausschließlich die Farbe bedingt. Viel eher wird man einen möglichen Wechsel in der Bindungsweise des wandernden Schwefels dafür verantwortlich machen können, etwa in der Art, wie das bei den ganz analogen Farbeffekten der Sulfid- und Polysulfidpermutite von E. GRUNER¹⁾ argumentiert worden ist. Darüber wird zu gegebener Zeit noch zu berichten sein.

Zusammenfassung

1. Blaues und grünes Ultramarin wird dem isothermen Schwefelabbau unterworfen. Die Kurvenzüge des Schwefelabbaues haben das selbe Gepräge wie die des Abbaues von Substanzen mit „zeolithischer Wasserbindung“.

2. Von dem Punkte an, wo der Bodenkörper einem rein monosulfidischen Ultramarin entspricht, erleidet der Gitterbestandteil des Ultramarins denselben Zerfall wie bei der Behandlung der Ultramarine mit schmelzenden Alkalicyaniden: Gleichzeitig mit dem monosulfidischen Schwefel gibt das Ultramarin Alkali ab. Solange noch Schwefel im Bodenkörper vorhanden ist, sehen alle Zwischenstadien des Abbaues blau bzw. grün aus. Trotz der Alkaliabgabe bleibt das Gitter erhalten.

3. Etwa bei der Erreichung der Schwefelfreiheit des Bodenkörpers sintert dieser bei der Abbautemperatur von 1050° zusammen zu einer harten, steinigen Masse, die die Röntgeninterferenzen des Nephelins liefert.

4. Die Untersuchung von Ultramarin-Schwefelmischungen ergab, daß weder blaues noch grünes Ultramarin Schwefel aufnimmt. Ebenso

¹⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 232, 247.

reagieren Pseudonephelin und Nephelin nicht mit Schwefel. Während aber Pseudonephelin mit Alkalisulfiden Ultramarine zurückbildet, findet eine Vereinigung von Nephelin mit Alkalisulfiden nicht mehr statt.

5. Auf Grund der Beobachtungen und der Analogien zwischen Ultramarinen und anderen verwandten Alkali-Aluminiumsilikaten (Zeolithe, Permutite) werden die konstitutionellen Grundlagen der Ultramarine erörtert. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von K. LESCHEWSKI wird gefunden, daß nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von Alkali, Schwefel und Ultramaringitter Ultramarin entstehen kann und beständig ist.

Die Mittel zu dieser und der voranstehenden Arbeit stellte zum Teil die VAN'T HOFF-Stiftung zur Verfügung, die im Jahre 1932 eine Arbeitsbeihilfe gewährte. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschaffte das Quarzspiralanometer, und durch manche Aussprache mit Herrn Prof. Dr. A. SIMON erfuhr der Fortgang dieser Arbeiten reiche Belehrung. Allen Förderern sei hiermit herzlichst gedankt.

Dresden, *Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1935.

Gleichgewichtsdiagramm des Systems Magnesium-Lithium

Von P. SALDAU und F. SCHAMRAY¹⁾

Mit 9 Figuren im Text

In den letzten Jahren beginnen die Magnesium-Lithiumlegierungen immer größere Aufmerksamkeit auf sich zu lenken. Außer der bereits früher bekannten Legierung „Skleron“ vom Duraluminiumtypus tauchten in der Literatur Legierungen von Aluminium mit Zink und Lithium auf²⁾, die ihren Eigenschaften nach dem weichen Stahl gleichkommen. Es erschien uns daher von großem Interesse, die Eigenschaften der Magnesium-Lithiumlegierungen zu untersuchen, um so mehr, als sie ein sehr geringes spezifisches Gewicht besitzen: $Mg = 1,74$, $Li = 0,534$. Zu diesem Zwecke war es in erster Linie nötig, das Zustandsdiagramm des Systems Magnesium-Lithium aufzustellen.

Kurze Literaturübersicht

Zu Beginn unserer Untersuchungen (im Jahre 1933) fanden sich in der Literatur nur einige orientierende Resultate, die von MASING und TAMMANN³⁾ im Jahre 1910 aus der Mikrostruktur einiger in eisernen Tiegeln unter Wasserstoff hergestellter Magnesium-Lithiumschmelzen erhalten worden sind. Aus diesen Angaben geht hervor, daß Magnesium mit Lithium zwei Phasen fester Lösungen mit einer Unterbrechung (Lücke) zwischen 85 und 95 Gewichts-% bildet.

Im Jahre 1934, als der experimentelle Teil unserer Arbeit schon beendet war, erschienen fast gleichzeitig zwei Arbeiten über das Mg-Li-System. Die eine wurde in Amerika von HENRY und CORDIANO⁴⁾, die zweite in Deutschland von GRUBE, v. ZEPPELIN und BUMM⁵⁾ ausgeführt.

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript übersetzt von J. PINSKER, Berlin.

²⁾ HANS OSBORG, Met. Ind. 1934, 585, 617.

³⁾ G. MASING u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 183.

⁴⁾ OTTO H. HENRY u. HUGO v. CORDIANO, Trans. Amer. Inst. Min. et Met. Eng. 3 (1934), 319.

⁵⁾ G. GRUBE, H. v. ZEPPELIN u. H. BUMM, Z. Elektrochem. 40 (1934), 160.

Bei den Untersuchungen von HENRY und CORDIANO dienten als Ausgangsmaterial Mg von 99,91% und Li von 99,9% Reinheit. Die Legierungen wurden in Eisenröhren hergestellt, die an beiden Enden mit eisernen Pfropfen dicht geschlossen waren. Einer der Pfropfen hatte einen Ansatz für das Thermoelement, das etwa bis zur Hälfte der Röhre hineinragte.

In den mit Metall dicht gefüllten Röhren entstand nach dem Schmelzen ein freier Raum, der nicht mehr als ein Fünftel des ganzen Inhalts ausmachte, so daß selbst im schlimmsten Falle, wenn sich der ganze freie Raum mit Stickstoff füllte, der Verlust an der Einwaage nicht mehr als 0,003 g Lithium betragen würde.

Somit entsprach die Zusammensetzung der Legierungen nach dem Schmelzprozeß fast genau der synthetischen, und die Aufnahme der Abkühlungskurven ein und derselben Legierungen bei der thermischen Analyse konnte beliebig oft wiederholt werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt, aus der zu ersehen ist, daß Magnesium mit Lithium zwei Phasen α und β bildet, wobei sich die Phase β aus der Phase α und der

flüssigen Schmelze durch eine peritektische Reaktion bei 591° bildet.

Die Grenzen der festen α - und β -Phasen wurden nach Abschreckung der während 1½ Stunden bei 550° geblühten Legierungen festgestellt, und sie entsprechen 1. für die α -Phase 4,9 Gewichts- (15,3 Atom)-% Li bei Zimmertemperatur und steigen fast vertikal aufwärts bei Temperaturerhöhung, 2. für die β -Phase 10,6 Gewichts- (29,35 Atom)-% Li bei Zimmertemperatur und 9,9 Gewichts- (27,8 Atom)-% Li bei 591°.

Bei den Untersuchungen von GRUBE, v. ZEPPELIN und BUMM dienten als Ausgangsmaterial Mg von 99,81% und Li von 99,00% Reinheit.

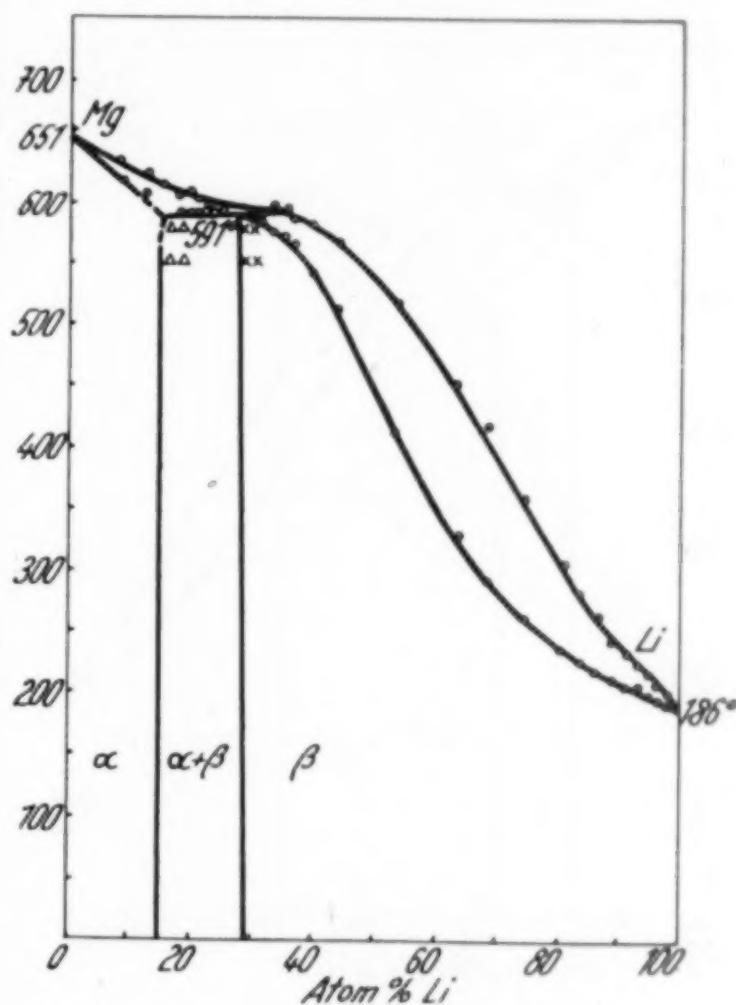


Fig. 1

Die Legierungen wurden in eisernen Tiegeln unter einer Atmosphäre von Argon, das vorher durch Überleiten über geschmolzenes Lithium von Stickstoff befreit war, hergestellt.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse sind in Fig. 2 dargestellt, aus der zu ersehen ist, daß Magnesium mit Lithium eine chemische Verbindung Li_2Mg_5 (28,6 Atom-% Li) und ein Eutektikum zwischen der chemischen Verbindung und der α -Phase bei 587° und 21,8 Atom-% Li bildet.

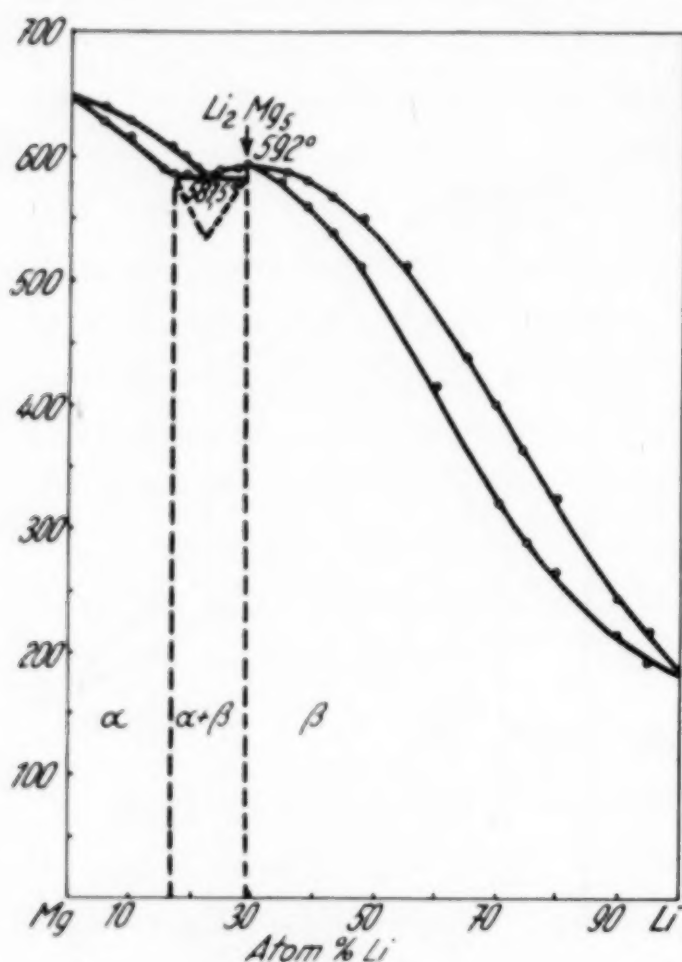


Fig. 2

Magnesium mit einem Gehalt von 99,9% Mg und 2. Lithium mit 99,5% Li. Der Schmelzprozeß geschah in eisernen Tiegeln unter Wasserstoff. Der Versuch zeigte, daß, wenn man das Gemisch nicht über 700° erhitzt, keine merkliche Bildung von Lithiumhydrid stattfindet und die erhaltenen Legierungen vollkommen zufriedenstellend sind.

Die Thermoanalyse

Die Aufnahme der Abkühlungskurven wurde mit Hilfe des Registrierpyrometers von N. S. KURNAKOW¹⁾ ausgeführt, das vor jedem Versuch nach den Schmelzpunkten von Sn, Zn, Sb und siedenden

¹⁾ N. S. KURNAKOW, Journ. Russ. chem. Ges. **36** (1904), 341; Z. anorg. Chem. **42** (1907), 184.

Die α -Phase erstreckt sich bis etwa zu 16,3 Atom-% Li, und weiter hin bis zu 28,6 Atom-% Li findet eine Kontinuitätsunterbrechung statt. Die chemische Verbindung Li_2Mg_5 schmilzt ohne Zersetzung und bildet beim Kristallisieren mit Lithium eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen, die β -Phase.

Aus den angeführten Literaturangaben ist also ersichtlich, daß das Zustandsdiagramm des Mg-Li-Systems noch lange nicht aufgeklärt ist.

Eigene Versuche

Für die Herstellung der Legierungen dienten 1. durch Vakuumdestillation gereinigtes

dem Wasser geeicht wurde. Zur Temperaturmessung diente das Thermoelement Platin — Platin + 10% Rhodium. Die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen wurde aus dem Gehalt an Magnesium, das nach der Oxychinolinmethode bestimmt war, ermittelt, weil die direkte Bestimmung von Lithium keine sicheren Resultate gibt.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse sind in Tabelle 1 (S. 392) zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch wiedergegeben.

Liquidus und Solidus

Das thermische Diagramm (Fig. 3) zeigt, daß die Schmelzen von Magnesium und Lithium bei der Kristallisation eine α -Phase von veränderlicher Zusammensetzung (feste Lösung) im Intervalle bis 21 Atom-% Li bilden. In dieser Hinsicht weichen die Ergebnisse unserer Untersuchungen nur wenig von den Angaben von HENRY und CORDIANO (Fig. 1) und GRUBE, v. ZEPPELIN und BUMM (Fig. 2) ab, nach denen die Bildung fester Lösungen nur in den Grenzen bis zu 16—17 Atom-% Li stattfindet.

Ferner findet im Gebiet 21—29 Atom-% Li eine Kontinuitätsunterbrechung statt mit der Bildung eines Eutektikums, das etwa 27 Atom-% Li bei 588° entspricht. Auf diesem Teile des Diagramms stimmen unsere Angaben mit denen der beiden anderen Forscher bezüglich der Kontinuitätsgrenze von der Seite des Li, da sie ja auf sämtlichen Diagrammen bei 28—29 liegt, gut überein; in bezug aber auf die Lage des eutektischen Punktes weichen sie untereinander erheblich ab.

Nach unseren Angaben entspricht der eutektische Punkt 27 Atom-% Li, nach GRUBE und seinen Mitarbeitern (Fig. 2) 21,8 Atom-% Li. Nach HENRY und CORDIANO gibt es überhaupt kein Eutektikum, sondern eine Übergangslinie, die der Temperatur

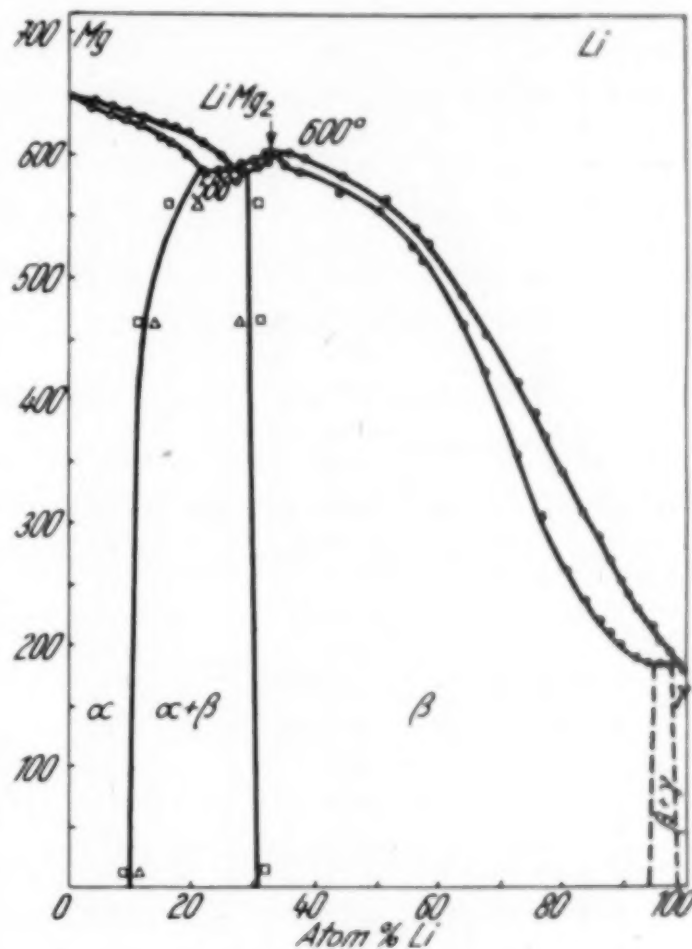


Fig. 3

591° entspricht, bei der sich aus der α -Phase und der flüssigen Schmelze eine neue Phase β bildet.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Legierung		Kristallisationstemperatur				Bemerkung
Atom-% Mg	Atom-% Li	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Umwandlungspunkt	Eutektikum	
95,9	4,1	645	642	—	—	
93,3	6,7	639	636	—	—	
90,9	9,1	637	633	—	—	
88,5	11,5	634	628	—	—	
84,5	15,5	627	616	—	—	
83,2	16,8	622	611	—	—	
80,7	19,3	621	603	—	—	
78,4	21,6	611	—	—	588,2	
75,3	24,7	599	—	—	588,2	
73,2	26,8	588,2	—	—	588,2	Eutektikum
72,4	27,6	589	—	—	588,4	
69,2	30,8	592	590	—	—	
67,7	32,3	596	592	—	—	
66,6	33,4	599,6	599,6	—	—	
65,7	34,3	598,8	—	—	—	66,67 % (LiMg ₂)
62,2	37,8	594	585	—	—	
55,2	44,8	580	573	—	—	
49,4	50,6	565	556	—	—	
44,2	55,8	539	529	—	—	
42,3	57,7	527	516	—	—	
36,3	63,7	477	462	—	—	
32,4	67,6	455	424	—	—	
27,6	72,4	412	355	—	—	
24,6	75,4	389	—	—	—	
23,2	76,8	365	304	—	—	
19,5	80,5	342	257	—	—	
16,6	83,4	310	234	—	—	
14,7	85,3	286	215	—	—	
12,7	87,3	268	208	—	—	
10,2	89,8	253	196	—	—	
9,6	90,4	244	—	—	—	
8,00	92,00	227	189	—	—	
5,8	94,2	217	183	—	—	
4,2	95,8	204	—	182	—	
2,6	97,4	194	—	182	—	
—	100	180	180	—	—	

Der folgende Teil unseres Thermodiagramms (Fig. 3) zeigt, daß die Liquidus- und Soliduslinien ein Maximum bei 33,4 Atom-% Li und eine Übergangslinie besitzen, die der Temperatur 182° entspricht, bei der sich aus der β -Phase und der flüssigen Schmelze eine neue Phase γ bildet.

Die Tatsache, daß sich die Liquidus- und Soliduslinien in einem Punkte schneiden, der seiner Zusammensetzung nach einem ganzen vielfachen Atomverhältnis 1:2 (33,4 Atom-% Li) entspricht, gestattet den Schluß, daß Magnesium mit Lithium eine bestimmte chemische Verbindung LiMg_2 bildet, die ohne Zersetzung schmilzt, und die mit ihren Komponenten eine Phase veränderlicher Zusammensetzung β (feste Lösung), und zwar in den Grenzen 29—95 Atom-% Li, bildet. Das Gebiet von 95—98 Atom-% Li entspricht einer Kontinuitätsunterbrechung, die ein mechanisches Gemenge aus den Kristallaten der β - und γ -Phasen darstellt, und das Gebiet von 98—100 Atom-% Li entspricht der γ -Phase, die eine feste Lösung von Magnesium in Lithium darstellt.

Die größte Abweichung zwischen unseren Ergebnissen (Fig. 3) und denen der anderen Forscher (Fig. 1 und 2) zeigt sich auf dem letzten Teil des Diagramms von 28—100 Atom-% Li.

So existiert nach HENRY und CORDIANO auf der Liquidus und Soliduslinie kein Maximum, sondern eine glatte Wendung, die der Umwandlungslinie entspricht, bei deren Temperatur (591°) sich aus der α -Phase und der flüssigen Schmelze die β -Phase bildet, die sich kontinuierlich von 28 bis zu 100 Atom-% Li erstreckt. Somit gibt es nach HENRY und CORDIANO keine chemische Verbindung, die ohne Zersetzung schmilzt, und die Frage nach der Natur der β -Phase bleibt offen.

Nach GRUBE, v. ZEPPELIN und BUMM (Fig. 2) besitzen die Liquidus- und Soliduslinien ein flaches Maximum im Schnittpunkte, der mit der Diskontinuitätsgrenze — 28—29 Atom-% Li — zusammenfällt. Daraus ziehen die Autoren den Schluß auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung Li_2Mg_5 (28,6 Atom-% Li), die ohne Zersetzung schmilzt und die mit einer ihrer Komponenten (Lithium) eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen (β -Phase) bildet.

Hingegen stellen unsere Versuche die Existenz der Verbindung Mg_2Li fest, die ohne Zersetzung schmilzt, und die mit beiden ihrer Komponenten feste Lösungen (β -Phase) bildet, aber nur im beschränkten Gebiet von 29—95 Atom-% Li.

Ferner folgt aus unseren Untersuchungen auf Grund des Auftretens eines zweiten Haltepunktes auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit einem Gehalt von 95,8 und 97,4 Atom-% Li, daß von 95—98 Atom-% Li eine Kontinuitätsunterbrechung stattfindet, was auf die Existenz einer dritten Phase γ hinweist, die sich aus der

β -Phase und der flüssigen Schmelze nach einer peritektischen Reaktion bei 182° bildet, und die sich von 98 bis zu 100 Atom-% Li erstreckt.

Die Grenzen der festen Phasen veränderlicher Zusammensetzung

a) α -Phase. Wegen des besonderen Interesses, das die α -Phase bietet, die eventuell noch von praktischer Bedeutung sein kann, haben wir für die Feststellung ihrer Ausdehnungsgrenzen und der Abhängigkeit von der Temperatur spezielle Untersuchungen vorgenommen.

Aus den Schmelzen, die für die Thermoanalyse dienten, wurden kleine Proben in vorher evakuierte Glasröhren hineingebracht, 2 bis 8 Tage bei 560° und 565° geglüht und dann in einem durch Kältemischung (Eis und Salz) gekühlten Petroleumbad abgeschreckt.

Nach dem Abschrecken wurden die Proben geschliffen, geätzt und unter dem Mikroskop untersucht. Die Grenze der α -Phase befand sich zwischen der Zusammensetzung zweier benachbarter Proben, von denen eine eine Einphasen-, die andere eine Zweiphasenstruktur aufwies. Als Ätzmittel diente eine alkoholische Lösung von 1% Salpetersäure und 4% Pikrinsäure.

Die Zusammensetzung der Proben, zwischen denen die Grenzlöslichkeitslinie hindurchging, wurde nach sorgfältigem Abfeilen der äußeren Oberfläche analytisch, und zwar durch Bestimmung des Magnesiumgehalts nach der Oxychinolinmethode ermittelt.

Die nach den gefundenen Punkten gezogene Kurve auf dem Zustandsdiagramm (Fig. 3) beginnt von 10 Atom-% Li bei gewöhnlicher Temperatur und schneidet bei ihrer Verlängerung die eutektische Linie ($588,2^{\circ}$) in einem Punkte, der etwa 21 Atom-% Li entspricht, was mit den Ergebnissen der Thermoanalyse völlig übereinstimmt.

b) β -Phase. Die Ausdehnungsgrenzen der β -Phase von der Seite des Magnesiums wurden genau so wie bei der α -Phase ermittelt. Die Mikroanalyse der bei 560° und 565° abgeschreckten Proben ergab, daß die Grenze der β -Phase bei allen drei Temperaturniveaus zwischen 28,7 und 30,8 Atom-% Li hindurchgeht. Somit kann als Grenze der β -Phase von der Seite des Magnesiums in erster Annäherung 29,57 Atom-% Li angenommen werden. Auf dem Zustandsdiagramm ist diese Grenze mit geringer Abweichung von 29 Atom-% Li bei eutektischer, bis zu 30,5 Atom-% Li bei gewöhnlicher Temperatur gezogen.

Die andere Grenze der β -Phase von der Seite des Lithiums ist auf Grund der Thermoanalyse gezogen worden, weil die Legierungen in diesem Gebiete infolge der raschen Oxydierbarkeit sich mikroanalytisch nicht untersuchen lassen. Die Thermoanalyse zeigt, daß Schmelzen mit 94,2 Atom-% Li nur einen Haltepunkt besitzen, was für die Erstarrung fester Lösungen charakteristisch ist, während die Schmelzen mit 95,8 Atom-% Li zwei Haltepunkte aufweisen, was für die Erstarrung von Schmelzen, die ein mechanisches Gemenge der Komponenten darstellen, kennzeichnend ist. Daher kann als Grenze der β -Phase in erster Annäherung 95 Atom-% Li angesehen werden. Auf dem Zustandsdiagramm ist diese Grenze mit geringer Abweichung nach der Seite der abnehmenden Löslichkeit mit sinkender Temperatur punktiert gezeichnet.

c) γ -Phase. Die γ -Phase stellt eine feste Lösung von Magnesium in Lithium dar, und ihre Grenze ist bei 98 Atom-% Li gezeichnet, weil die Schmelzen mit 97,4 Atom-% Li, wie aus der Thermoanalyse hervorgeht, auf den Abkühlungskurven einen zweiten Haltepunkt haben.

Mikroanalyse

Die Untersuchung der Mikrostruktur ist in dem vorliegenden Falle sowohl für die Frage nach der Existenz eines Eutektikums zwischen den α - und β -Phasen, wie auch für die Bestimmung der Ausdehnungsgrenzen dieser Phasen von entscheidender Bedeutung!

In bezug auf das Eutektikum gehen die Meinungen der Forscher ziemlich weit auseinander. Nach HENRY und CORDIANO existiert kein Eutektikum, sondern es ist eine peritektische Linie vorhanden. Zum Beweise dieser Annahme führen die Autoren die Mikrostrukturaufnahmen an, die ihrer Meinung nach kein Eutektikum zeigen. Hieraus ziehen sie den Schluß auf die Existenz eines Peritektikums, und dementsprechend wurden die Liquidus- und Soliduskurven konstruiert. Es scheint aber, daß die Autoren selbst diese Schlußfolgerung gewissermaßen bezweifeln, indem sie behaupten, daß es sehr leicht möglich wäre, daß infolge der geringen Glühdauer ($1\frac{1}{2}$ Stunden bei 550°) das Gleichgewicht in den Schmelzen noch nicht erreicht sei. Eine längere Glühdauer zwecks Kenntlichmachung der Struktur der Legierung ist besonders in denjenigen Fällen wichtig, bei denen die Grenze der festen Lösung sehr nahe beim Eutektikum liegt. Und gerade dies ist der Fall: Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen liegt der eutektische Punkt bei 27 Atom-% Li und die Grenze der β -Phase bei etwa 29 Atom-% Li. In solchen Fällen

ist es sehr schwer, das Eutektikum zu erkennen; es ist dazu eine sehr lange Glühdauer erforderlich, wie dies von einem von uns beim System Gold-Zink dargelegt wurde¹⁾.

Daher haben wir unsere Legierungen vor dem Abschrecken nicht weniger als zwei Tage lang — 52 Stunden — bei 560° geglüht.

Die Mikrostruktur einer Legierung mit 25,75 Atom-% Li, die bei 500° abgeschreckt war, ist in Fig. 4 dargestellt, aus der deutlich zu ersehen ist, daß es sich hier um ein Eutektikum handelt, das sich aus den α - und β -Phasen gebildet hat und das die primär ausgeschiedene α -Phase umgibt, was mit den Ergebnissen der Thermoanalyse vollkommen übereinstimmt.

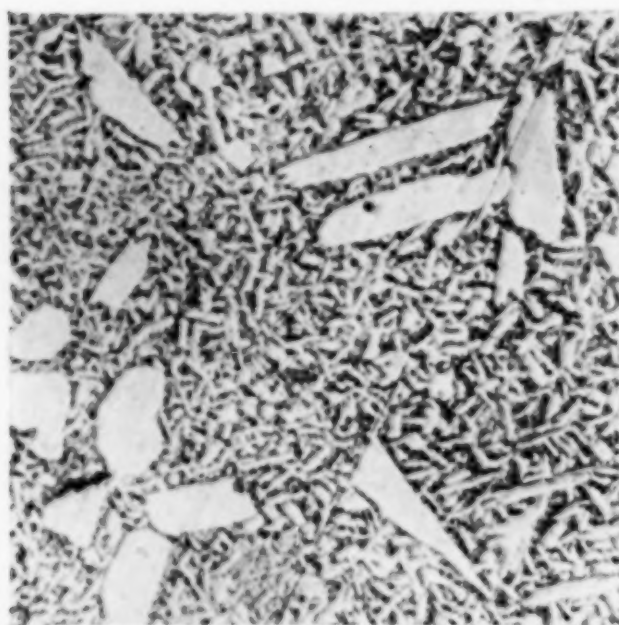


Fig. 4. 25,75 Atom-% Li. $\times 160$
Abgeschreckt von 560°
 $\alpha + \text{Eutektikum}$



Fig. 5. 21,8 Atom-% Li. $\times 160$
Abgeschreckt von 560°
 $\alpha + \text{Eutektikum}$

Somit ist es als feststehend anzusehen, daß im System Magnesium-Lithium die Bildung eines Eutektikums, nicht aber eines Peritektikums stattfindet.

Die Struktur der 21,8 Atom-% Li enthaltenden und bei 560° abgeschreckten Legierung ist in Fig. 5 dargestellt, die wiederum die eutektische Natur dieser Legierung bestätigt.

Die Fig. 6 und 7 zeigen die Struktur der Legierungen, die bei 465° abgeschreckt und zur Bestimmung der Grenzen der β -Phase verwendet wurden, wovon schon früher die Rede war. Die Fig. 6, die der Legierung mit 28,7 Atom-% Li entspricht, zeigt sehr deutlich die Zweiphasenstruktur dieser Legierung an, woraus geschlossen werden kann, daß die Grenze der β -Phase nicht bei 28,6 Atom-% Li

¹⁾ P. SALDAU, Journ. Inst. Met. 30 (1923), 385.

verläuft, wie es von GRUBE, v. ZEPPELIN und BUMM (Fig. 2) angenommen wurde.

Hieraus ergibt sich noch eine wichtigere Schlußfolgerung. Wenn nämlich die Legierung mit 28,6 Atom-% Li eine Zweiphasenstruktur



Fig. 6. 28,7 Atom-% Li. $\times 250$
Abgeschreckt von 465°
 β + Eutektikum

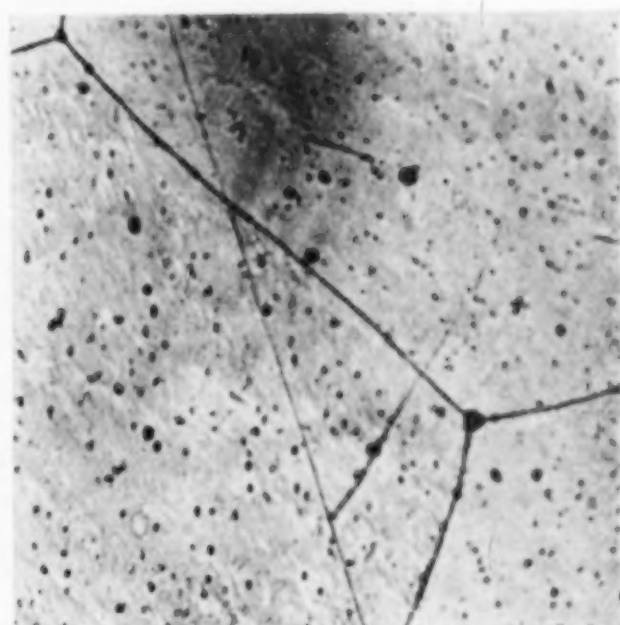


Fig. 7. 30,8 Atom-% Li. $\times 250$
Abgeschreckt von 465°
 β -Phase

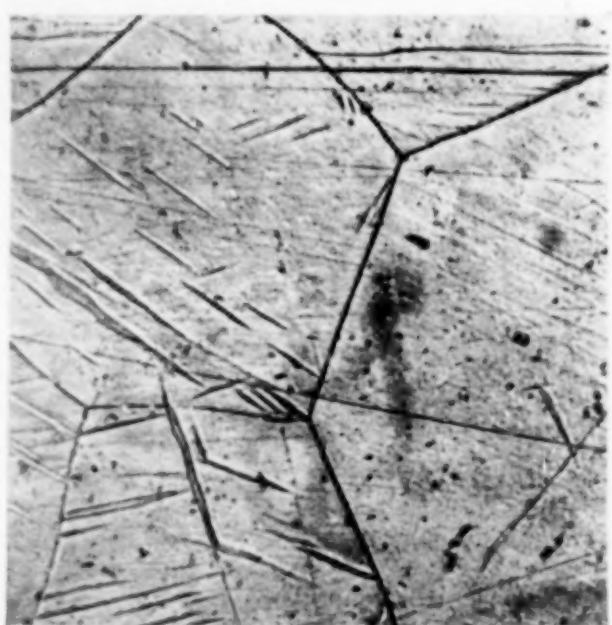


Fig. 8. 9,1 Atom-% Li. $\times 250$
8 Tage bei 560° geglüht und langsam
abgekühlt. α -Phase

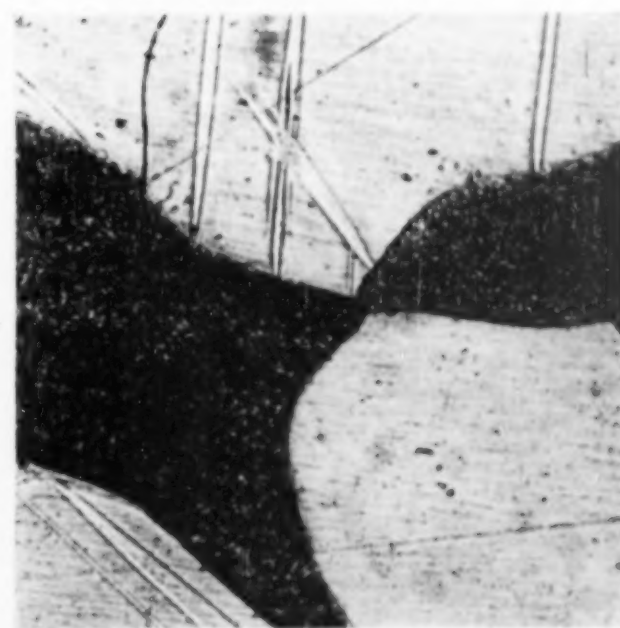


Fig. 9. 11,5 Atom-% Li. $\times 250$
8 Tage bei 560° geglüht und langsam
abgekühlt. α + Eutektikum

besitzt, so stellt sie keinesfalls die chemische Verbindung Li_2Mg_5 , sondern ein einfaches mechanisches Gemenge der Komponenten dar.

Somit ist auf Grund der Mikrostruktur mit Sicherheit anzunehmen, daß die von GRUBE, v. ZEPPELIN und BUMM angegebene chemische Verbindung Li_2Mg_5 nicht existiert.

Die Fig. 8 und 9 stellen die Struktur der 8 Tage lang ge-
glühten und langsam abgekühlten Schmelzen dar, an denen wir
die Ausdehnungsgrenzen der α -Phase bei gewöhnlicher Temperatur
bestimmt haben.

Zusammenfassung

1. Es hat sich herausgestellt, daß Magnesium mit Lithium drei
Phasen fester Lösungen bildet, nicht zwei, wie es von den früheren
Forschern angenommen wurde.

2. Es wurde festgestellt, daß die Grenze der α -Phase, die die
Grenzlöslichkeit des Lithiums in Magnesium in festem Zustande
darstellt, bei Temperaturveränderung nicht, wie es die erwähnten
Autoren angegeben haben, vertikal ansteigt, sondern daß sie sich
mit steigender Temperatur allmählich erweitert, indem sie von
10 Atom-% Li bei 15° über 12,5 Atom-% Li bei 465° und
19 Atom-% Li bei 500° verläuft, bis sie die eutektische Linie bei
 $588,2^\circ$ in dem Punkte schneidet, der etwa 21 Atom-% Li entspricht.

3. Es wurde gezeigt, daß Magnesium mit Lithium eine bestimmte
Verbindung LiMg_2 bilden, die ohne Zersetzung schmilzt und bei der
Kristallisation feste Lösungen (β -Phase) mit ihren beiden Kom-
ponenten im Intervalle 29—95 Atom-% Li bildet.

4. Es wurde ermittelt, daß die γ -Phase, die eine feste Lösung
von Magnesium in Lithium darstellt, sich zwischen 98 und
100 Atom-% Li bildet.

Moskau und Leningrad, Akademie der Wissenschaft S. S. S. R.
Institut für allgemeine und anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1935.

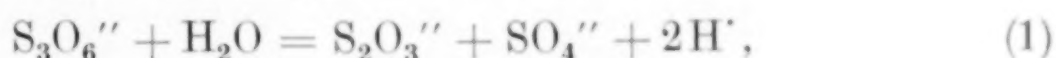
Über die Selbstzersetzung von Polythionatlösungen

Von A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN und F. STASTNY

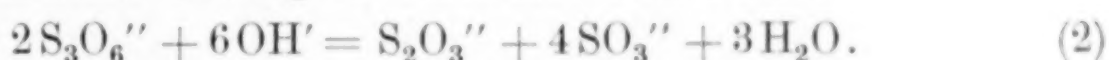
Mit 3 Figuren im Text

Die über den Zerfall der Polythionate ausgeführten Untersuchungen haben bisher folgendes ergeben¹⁾:

Trithionat zersetzt sich in schwach saurer bis schwach alkalischer Lösung in Thiosulfat und Sulfat:

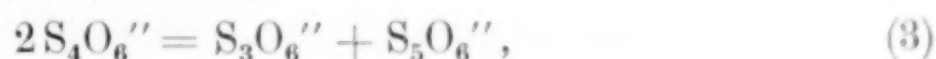


in stark alkalischer Lösung in Thiosulfat und Sulfit:

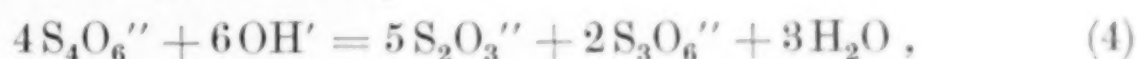


In stark sauren Lösungen treten verwickeltere Umsetzungen auf.

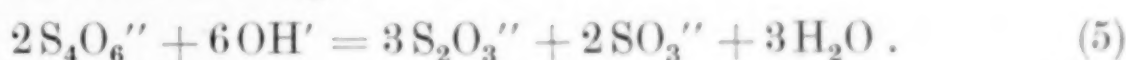
Für Tetrathionat sind drei Zerfallsreaktionen nachgewiesen: In wäßriger (schwach saurer) Lösung:



in schwach alkalischer Lösung:



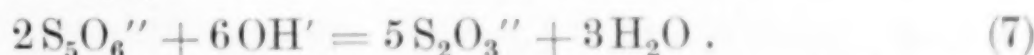
in stark alkalischer Lösung:



Pentathionat zersetzt sich in wäßriger (schwach saurer) Lösung in Schwefel und Tetrathionat:



in alkalischer Lösung geht es in Thiosulfat über:



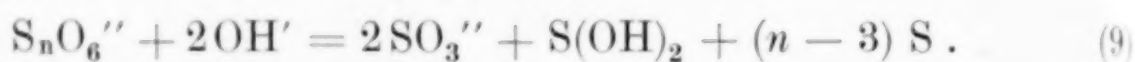
In bezug auf die Geschwindigkeit des Polythionatzerfalles liegen nur ungenaue Angaben vor. Sie besagen im Wesentlichen, daß Tetra- und Pentathionat gegenüber Hydroxylionen viel empfindlicher, gegenüber Wasserstoffionen dagegen viel beständiger sind als Trithionat. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des letzten ändert sich beim Übergang aus der neutralen in die saure Lösung wenig.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten findet man u. a. in ABEGG's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV/1, S. 559ff.

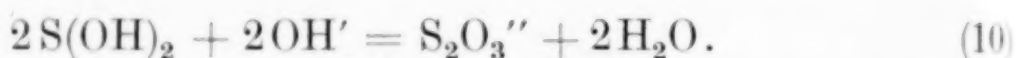
Man hat versucht, die verschiedenen Umsetzungen der einzelnen Polythionate auf einheitliche Grundreaktionen zurückzuführen. Für Trithionat ist dies nicht gelungen. Hier werden also die Reaktionen (1) und (2) allgemein als selbständige Vorgänge angesehen. In bezug auf die Primärreaktionen bei Tetra- und Pentathionat bestehen Meinungsverschiedenheiten. Eine häufig vertretene Ansicht geht dahin, daß Tetrathionat nach (3), Pentathionat nach (6) primär zerfallen. Reaktion (4) ergibt sich dann durch Summierung von (3) und (7), Reaktion (5) durch Summierung von (3), (7) und (2), Reaktion (7) durch Summierung von (6), (5) und (8):



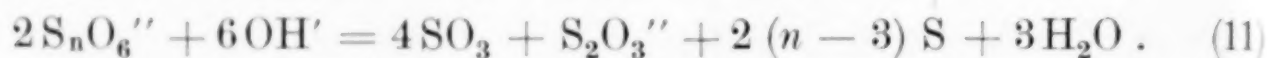
Nach HANSEN¹⁾ vollzieht sich dagegen der Zerfall der Polythionate primär nach der Gleichung:



Die Verbindung $\text{S}(\text{OH})_2$, die trotz gleicher Zusammensetzung mit der Sulfoxylsäure nicht identisch sein soll, geht unmittelbar nach der Bildung in Thiosulfat über:



Summierung von (9) und (10) ergibt dann:



Aus dieser Gleichung lassen sich die Reaktionen (4), (5) und (7) ableiten, wenn man als Folgereaktionen die Umsetzungen (8), (12) und (13) annimmt:



Viele Autoren, darunter besonders F. FOERSTER und seine Mitarbeiter, in der letzten Zeit auch PRAKKE und STIASNY³⁾, sind der Ansicht, daß Reaktion (7) einem Gleichgewicht entspreche. Ebenso wie Thiosulfat im Sinne dieses Gleichgewichtes unmittelbar in Pentathionat übergehen kann, müßte sich Pentathionat umgekehrt unmittelbar in Thiosulfat verwandeln können. Reaktion (7) müßte also eine besondere Art des primären Pentathionatzerfalles vorstellen.

¹⁾ CH. J. HANSEN, Ber. **66** (1933), 1009.

²⁾ Wie man von Reaktion (9) ausgehend die Reaktionen (3) und (6) verstehen soll, gibt HANSEN nicht an.

³⁾ F. PRAKKE u. E. STIASNY, Rec. Trav. Pays-Bas **52** (1933), 615.

Aufgabe der unten beschriebenen Versuche war es, die angedeuteten Meinungsverschiedenheiten nach Möglichkeit zu klären. Ferner sollte der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf Art und Geschwindigkeit des Polythionatzerfalles genauer untersucht werden, als es bisher der Fall war. Die Auffindung einer bequemen Methode zur Darstellung von Hexathionat gestattete schließlich, die Versuche auch auf dieses Polythionat auszudehnen.

Kurz zusammengefaßt ergaben die Versuche folgendes:

Pentathionat geht in schwach alkalischer Lösung unmittelbar in Thiosulfat über. Die Reaktion (7) ist also ganz im Sinne der Auffassung von FOERSTER, PRAKKE, STIASNY und anderen umkehrbar. Die Ansicht von HANSEN (l. c.), daß ein Gleichgewicht (7) nicht existiere, kann nicht aufrecht erhalten werden.

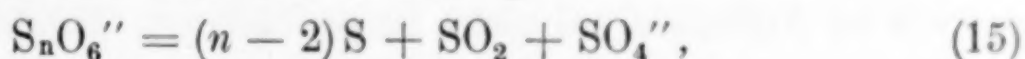
Die Zersetzungsreaktion (4) des Tetrathionates kommt durch Summierung der Umsetzungen (3) und (7) zustande und nicht, wie HANSEN annimmt, durch Summierung von (11), (8) und (12).

Reaktion (5) ist als selbständige Zerfallsreaktion des Tetrathionates anzusehen, sie vollzieht sich also nicht oder nur in untergeordnetem Maße durch Aufeinanderfolge der Umsetzungen (3), (7) und (2).

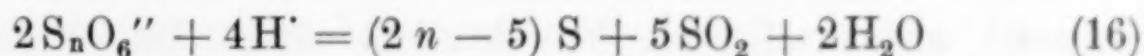
Hexathionat zerfällt in alkalischer, neutraler und nicht zu stark saurer Lösung glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten in Schwefel und Pentathionat:



In stark salzsaurer Lösung zersetzen sich alle Polythionate in Schwefel, schweflige Säure, eventuell Sulfat. Der Zerfall dürfte bei Tri- und Tetrathionat nach der Gleichung:



bei Penta- und Hexathionat nach der Gleichung:



erfolgen¹⁾. Ein Teil des entstehenden Schwefels lagert sich an das Ausgangspolythionat unter Bildung schwefelreicherer Polythionate an.

Zur Deutung der Zersetzungs Vorgänge der Polythionate kommt man also nicht mit den S. 400 angeführten Grundreaktionen aus, man muß vielmehr für Hexathionat zwei, für die anderen Polythionate je drei unabhängige Zersetzungsreaktionen annehmen. Es sind dies

¹⁾ Vgl. auch F. FOERSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 135.

für Trithionat die Reaktionen (2), (1), (15), für Tetrathionat (5), (3), (15), für Pentathionat (7), (6), (16), für Hexathionat (14), (16). Die Umsetzungen (2), (5) vollziehen sich nur in ätzalkalischer Lösung, Reaktion (7) findet auch in Alkalicarbonatlösung statt, die Reaktionen (15) und (16) erfordern salzsaure Lösung, und zwar bei Trithionat etwa 0,5 n-HCl, bei den höheren Polythionaten ungefähr 2,5 n- oder stärkere Salzsäure. In den p_H -Bereichen, die zwischen den genannten Grenzen liegen, spielen sich die Reaktionen (1), (3) und (6) ab. Reaktion (14) wurde bei $p_H \leq 8,9$ nachgewiesen, sie dürfte sich aber auch in stärker alkalischer Lösung vollziehen.

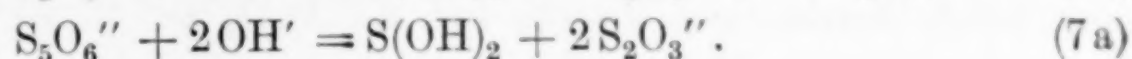
Die Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit der Polythionate mit der Wasserstoffionenkonzentration ergibt eine gute Bestätigung der vorstehenden Befunde. Die Zersetzungskurven zeigen nämlich an jenen Stellen, an denen ein Wechsel in der Primärreaktion eintritt, sehr deutliche Richtungsänderungen. Man kann den Zersetzungskurven entnehmen, daß steigende Wasserstoffionenkonzentration eine Verzögerung der Reaktionen (2), (5), (7), dagegen eine starke Beschleunigung der Reaktionen (15) und (16) bewirkt. Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) ist unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

Die Reaktionen (3), (6) und (14) zeigen ungefähr zwischen $p_H = 9$ und $p_H = 4$ autokatalytischen Verlauf. Katalysatoren sind Thiosulfat und Schwefel, von denen das erste besonders in der Nähe der neutralen Lösung als sekundäres Zersetzungsprodukt auftritt. Bei $p_H < 4$ werden die Katalysatoren unwirksam, daher nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit in diesem Gebiet mit Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration rasch ab. In alkalischer Lösung bei $p_H > 9$ ist Autokatalyse nicht zu beobachten. Erwähnt sei, daß die von FOERSTER und Mitarbeitern¹⁾ untersuchte Selbstzersetzung von schwefliger Säure und von Bisulfit ebenfalls durch Thiosulfat und Schwefel autokatalytisch beschleunigt wird. Die Katalysatoren werden auch hier beim Übergang ins alkalische oder zu stark saure Gebiet unwirksam. Auch die Zersetzung von Thiosulfat durch Säuren zeigt autokatalytischen Verlauf. Katalysator ist der bei der Zersetzung entstehende Schwefel²⁾.

¹⁾ F. FOERSTER, F. LANGE, O. DROSSBACH u. W. SEIDEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 245.

²⁾ Vgl. FOUSSEREAU in W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II/2, erster Teil, S. 292.

Einige von den oben angeführten Reaktionen, darunter die Reaktionen (5), (7), sind hochmolekular, sie vollziehen sich also sehr wahrscheinlich stufenweise. Der von HANSEN für diese Reaktionen angenommene Primärvorgang (9) widerspricht aber den Tatsachen insofern, als beim Übergang von Pentathionat in Thiosulfat nach (7) Schwefel auch nicht vorübergehend auftritt. Man wird die ersten Stufen der Reaktionen (5), (7) deshalb in Anlehnung an FOERSTER besser wie folgt formulieren:



Versuchsteil

Wie angegeben erstreckten sich die Versuche auf Hexa-, Penta-, Tetra- und Trithionat, die in Form ihrer Kaliumsalze angewendet wurden. Man stellte Tri- und Tetrathionat nach dem vor einiger Zeit beschriebenen Verfahren aus Natriumthiosulfat und schwefliger Säure her¹⁾. Das dabei zunächst anfallende Natriumtetrathionat wurde in das Kaliumsalz umgewandelt, indem man seine konzentrierte Lösung in Wasser von 35° mit der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat fällte. Nach zweimaligem Umkristallisieren waren die Salze vollkommen rein. Die Herstellung von Pentathionat erfolgte teils nach dem Verfahren von RASCHIG²⁾, teils ergab sich nahezu reines Pentathionat als Nebenprodukt bei der Darstellung von Hexathionat. Das angewendete Verfahren soll demnächst veröffentlicht werden. Zur Analyse der Polythionatlösungen dienten die üblichen Methoden³⁾.

Zur Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration auf den Polythionatzerfall mischte man in Glasstöpselflaschen von 100 cm³ Inhalt 50 cm³ der Polythionatlösung in Wasser mit 50 cm³ einer der folgenden Lösungen:

¹⁾ A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 367.

²⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 275ff. Einzelheiten dazu vgl. A. KURTENACKER u. W. FLUSS, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 125.

³⁾ A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 177; A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 179; **175** (1928), 234. Die Sulfatbestimmung erfolgte meist maßanalytisch nach einem Verfahren von A. MUTSCHIN u. R. POLLAK, das auf der Titration mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Rhodizonat als Indikator beruht. Die Einzelheiten des Verfahrens werden in der nächsten Zeit veröffentlicht.

	p_H		p_H
n-NaOH	13,7	45,25 cm ³ n-NaC ₂ H ₃ O ₂ + 4,75 cm ³ n-C ₂ H ₄ O ₂	5,6
0,5 n-NaOH . .	13,4	24,50 „ n-NaC ₂ H ₃ O ₂ + 25,50 „ n-C ₂ H ₄ O ₂	4,6
n-Na ₂ CO ₃ . . .	12,0	6,00 „ n-NaC ₂ H ₃ O ₂ + 44,0 „ n-C ₂ H ₄ O ₂	3,8
n-NH ₃	11,5	42,10 „ 3 n-KCl + 7,89 „ 0,2 n-HCl	2,2
n-NaC ₂ H ₃ O ₂ . .	8,9	0,2 n-HCl	1,0
n-NaHCO ₃ . . .	8,4	n-HCl	0,3
		2,5 n-HCl	-0,4
		5 n-HCl	-0,7

Außerdem wurde auch n-NaC₂H₃O₂-Lösung angewendet, die man durch vorsichtigen Zusatz von n-C₂H₄O₂ auf $p_H = 7$ brachte, ferner in einzelnen Fällen n-NaCl oder reines Wasser.

Die in der Tabelle angeführten p_H -Werte beziehen sich auf die Gemische von 50 cm³ der Lösungen mit 50 cm³ neutraler Polythionatlösung oder mit 50 cm³ Wasser. Für die stark alkalischen und mineralsauren Lösungen sind die p_H -Werte unter der Annahme vollständiger Dissoziation der vorhandenen Lauge oder Säure berechnet, in den Lösungen mittlerer Wasserstoffionenkonzentration wurden die p_H -Werte kolorimetrisch bestimmt.

Die gefüllten Fläschchen wurden in einen geräumigen, auf $50^\circ \pm 3^\circ$ gehaltenen Thermostaten eingehängt. Nach Ablauf einer gewissen Zeit kühlte man die Fläschchen und analysierte den Inhalt. Die Analysenwerte stimmen in den nicht zu stark sauren Lösungen befriedigend. Stark mineralsaure Lösungen ergeben weniger sichere Resultate, da sich die Lösungen bei dem zur Durchführung der einzelnen Bestimmungen notwendigen Neutralisieren beträchtlich erwärmen und dabei mehr oder weniger bedeutende Änderungen in der Zusammensetzung erleiden. Die Fehler machen sich besonders im Anfangsstadium der Zersetzung bemerkbar, wenn die Gesamtmenge der Reaktionsprodukte klein ist.

Die Tabellen 1, 2, 4 und 5 enthalten eine Übersicht über die Ergebnisse der nach den vorstehenden Angaben ausgeführten Versuche. Wenn man einstweilen das Gebiet der stark salzsauren Lösungen aus der Betrachtung ausschaltet, so ergibt sich folgendes:

Hexathionat (Tabelle 1) zerfällt in dem Bereich zwischen $p_H = 8,9$ (0,5 n-NaC₂H₃O₂) und $p_H = 0,3$ (0,5 n-HCl) glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten in Schwefel und Pentathionat:

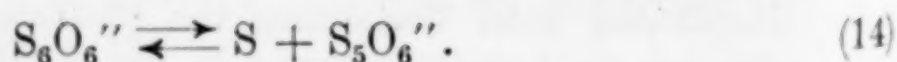


Tabelle 1
Zersetzung von Kaliumhexathionatlösung bei 50°¹⁾
Lösungsvolumen 100 cm³

Vers.- Nr.	p _H	t Std.	Millimole S ₆ O ₆ ''			Entstanden Millimole						p _K
			zu Be- ginn	zur Zeit t	daher Ab- nahme	$\frac{1}{2}$ S ₂ O ₆	S	$\frac{1}{2}$ S ₄ O ₆	$\frac{1}{2}$ S ₃ O ₆	$\frac{1}{2}$ S ₂ O ₃	SO ₃ H'	
1	8,9	0,25	7,65	1,49	6,16	6,15	5,86	0	0	0	0	-0,5
2	8,9	1	6,57	0	6,57	3,46	10,18	2,88	0,28	0,35	0	—
3 ²⁾	7	0,25	7,57	2,20	5,37	5,37	6,22	0	0	0	0	0,3
5 ²⁾		3,5	6,57	2,44	4,13	4,00	3,4	0	0	0	0	0,9
6	5,6	0,67	7,65	2,84	4,81	4,78	4,72	0	0	0	0	0,6
7	5,6	3,5	6,57	0	6,57	3,55	9,11	2,95	0	0	0	—
8	4,6	3,5	6,57	0,54	6,03	6,12	5,94	0	0	0	0	0,5
9	3,8	4	6,57	2,20	4,37	4,58	3,0	0	0	0	0	1,0
10	0,3	118	6,57	2,72	3,85	4,05	3,0	0	0	0	0	2,5
11	-0,4	120	6,57	4,09	2,48	2,68	2,33	0	0	0	0,29	2,8
										SO ₄ ''		
12	-0,7	22,5	7,65	4,44	3,21	2,83	n. b.	0	0	0,32	1,82	2,0

Erst in einem fortgeschrittenen Zersetzungsstadium, wenn das Hexathionat bereits vollständig verschwunden ist, sind Thiosulfat, Tri- und Tetrathionat unter den Reaktionsprodukten nachzuweisen (Versuche 2, 7). Sie sind offenbar nicht Zersetzungsprodukte des Hexathionats, sondern des zunächst entstandenen Pentathionates.

Nach Gleichung (14) sollte jedem Mol verschwundenen Hexathionates je ein Mol Pentathionat und Schwefel entsprechen. Aus den Spalten 6—8 der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Zahlenwerte für Hexa- und Pentathionat tatsächlich sehr gut übereinstimmen. Dagegen treten bei Schwefel mitunter beträchtliche Abweichungen auf. Dies hängt mit den eigentümlichen Eigenschaften des aus Hexathionat abgeschiedenen Schwefels zusammen. Er ist stark gelb gefärbt, plastisch und ballt sich beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstab zu einem halbflüssigen Klumpen zusammen. Versucht man den Schwefel auf dem Filter mit Wasser oder auch mit Salzlösung zu waschen, so geht er, sowie die Mutterlauge zum größten Teil entfernt ist, plötzlich milchig trüb durch das

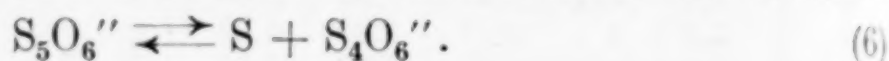
¹⁾ Die verwendete Hexathionatlösung enthielt in den Versuchen 2, 5, 7, 8—11 0,35 Millimole Pentathionat, in den Versuchen 1, 3, 6, 12 1,58 Millimole Schwefel in Form eines höheren Polythionates. Von den zur Zeit t gefundenen Werten für S₅O₆'' und S wurden daher die angegebenen Zahlen abgezogen.

²⁾ Versuch 3 ist in Natriumacetat-Essigsäurelösung von p_H = 7, Versuch 5 in 0,5 n-NaCl-Lösung ausgeführt. Die Zersetzung verläuft in Versuch 5 viel langsamer als in Versuch 3, weil der p_H-Wert der nicht gepufferten Lösung im Laufe der Zersetzung stark sinkt.

Filter. Der Schwefel konnte deshalb nur mit der Mutterlauge selbst auf das Filter gebracht werden und wurde hier durch Auftropfen von möglichst wenig Wasser gewaschen. Je nachdem ob das Waschen etwas zu früh oder zu spät abgebrochen wurde, fielen die Schwefelwerte zu hoch oder zu niedrig aus (vgl. auch S. 413).

Reaktion (14) ist umkehrbar. Dies ergibt sich daraus, daß Pentathionat in stark saurer Lösung unter Aufnahme von Schwefel in Hexathionat überzugehen vermag (vgl. unten).

Pentathionat: Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß Pentathionat in schwach saurer Lösung ($p_H = 4,6$ und $p_H = 3,8$) ohne Bildung von Nebenprodukten in Schwefel und Tetrathionat zerfällt:



In neutraler und schwach alkalischer Lösung ($p_H = 7$ und $p_H = 8,9$) treten kleine Mengen Trithionat, Thiosulfat und Sulfat auf, die aber zweifellos von der Zersetzung des zunächst entstandenen Tetrathionates herrühren.

Tabelle 2

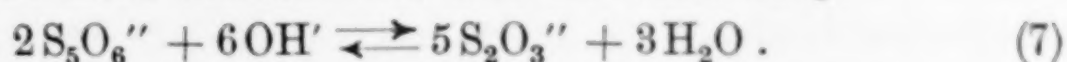
Zersetzung von Kaliumpentathionatlösung bei 50° C
Lösungsvolumen 100 cm³

Vers.- Nr.	p_H	t Std.	Millimole S_5O_6''			Entstanden Millimole						p_K
			zu Be- ginn	zur Zeit t	daher Ab- nahme	S_2O_4''	S_2	S_2O_3''	S_2O_6''	SO_3''	SO_3H'	
13	13,7	1,5	6,89	0	6,89	0	0,80	16,82	0,05	n. b.	0,08	—
14	12,0	0,5	7,90	0,20	7,70	1,02	3,13	14,11	1,02	0	0	— 0,5
15	8,9	17	7,90	1,74	6,16	3,90	7,28	1,45	0,94	0,77	0	1,4
16 ¹⁾	7,0	16,5	8,22	2,08	6,14	4,45	7,33	0,95	0,72	0	0	1,4
17 ¹⁾	7,0	24	7,90	6,11	1,79	1,76	1,63	0	0	0	0	2,3
18	5,6	22,5	7,90	2,42	5,48	4,65	5,49	0,41	0,34	0,29	0	1,6
19	4,5	4,5	8,28	8,05	0,23	n. b.	0,19	0	0	0	0	2,6
20	4,5	6	8,10	7,81	0,29	0,30	0,32	0	0	0	0	2,6
21	4,5	8,5	8,10	6,64	1,46	1,49	1,42	0	0	0	0	2,0
22	4,5	10	8,10	5,97	2,13	2,12	2,27	0	0	0	0	1,9
23	4,5	13	8,10	5,23	2,87	2,83	2,76	0	0	0	0	1,9
24	4,5	21,8	7,90	3,80	4,10	4,01	3,89	0	0	0	0	1,8
25	3,8	65	7,90	5,14	2,76	2,64	2,58	0	0	0	0	2,5
26	0,3	433,5	7,90	7,23	0,67	0,61	0,96	0	0	0,25	0,12	4,0
S_6O_6''												
27	— 0,4	449,5	7,90	6,38	1,62	0	0,65	0	1,08	0,25	0,52	3,7
28	— 0,7	87,5	7,90	3,09	4,81	0	7,83	0	0,49	0,96	3,33	2,5

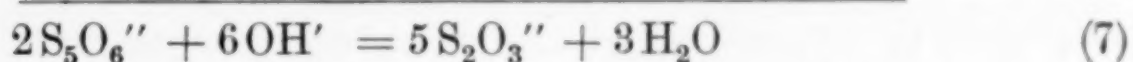
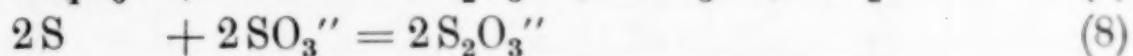
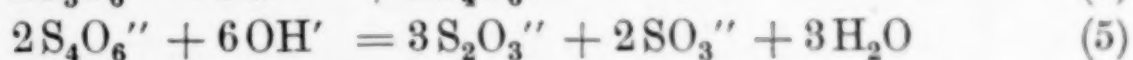
In 0,5 n-Na₂CO₃-Lösung ($p_H = 12,0$) steigt die Menge des gebildeten Thiosulfates plötzlich auf ein Vielfaches an, dafür treten

¹⁾ Versuch 16 ist in Natriumacetat-Essigsäurelösung von $p_H = 7$, Versuch 17 in 0,5 n-NaCl ausgeführt. Die Zersetzung erfolgt in diesem Versuch viel langsamer als in Versuch 16. Der Grund dafür ist S. 405, Fußnote 2 angeführt.

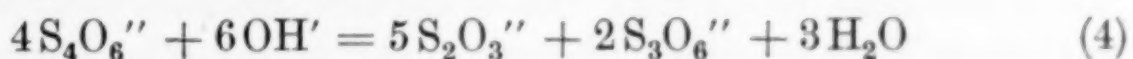
die anderen Reaktionsprodukte, besonders der Schwefel, stark zurück. Der Hauptsache nach vollzieht sich also die Umsetzung:



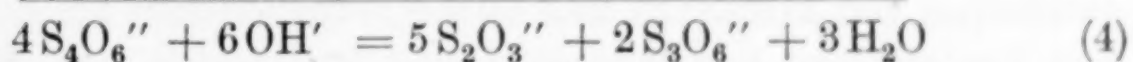
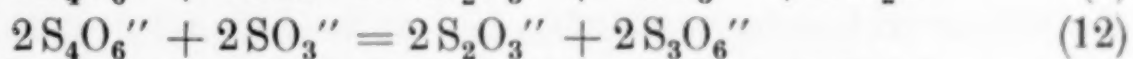
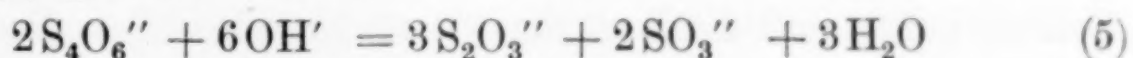
Es sollte untersucht werden, ob die Thiosulfatbildung im Sinne dieser Gleichung unmittelbar, oder über die Zwischenprodukte Schwefel und Tetrathionat erfolgt:



Der Reaktionsweg (6), (5), (8) setzt voraus, daß Tetrathionat unter den in Betracht kommenden Bedingungen unter Bildung von Sulfit zerfällt. Versuch 40 in Tabelle 4 zeigt, daß dies in 0,5 n- Na_2CO_3 -Lösung bei 50° nur in sehr geringem Maße der Fall ist. Arbeitet man bei Raumtemperatur (20°C) in einem Flüssigkeitsvolumen von 250 cm³, so unterbleibt die Sulfitbildung vollständig. Die Versuche 31, 32 in Tabelle 3 lassen erkennen, daß sich unter diesen Umständen genau die Reaktion



vollzieht. Trotz des Mangels an Sulfit geht aber Pentathionat auch hier zum größeren Teil in Thiosulfat über (Versuche 29, 30). Eine Erklärung dafür könnte noch in einem stufenweisen Ablauf der Reaktion (4) gesucht werden:



Würde sich die Reaktion tatsächlich so abspielen, so müßte die sich zersetzende Tetrathionatlösung instande sein, fein verteilten Schwefel unter Bildung von Thiosulfat zu lösen. Zur Prüfung stellten wir die Versuche 37, 38 (Tabelle 3) an. In beiden Versuchen kamen die gleichen Mengen Tetrathionat und Natriumcarbonat zur Anwendung, in Versuch 38 wurde die Flüssigkeit aber von vornherein mit sehr fein verteiltem kolloidem Schwefel versetzt, den man nach dem Verfahren von FOERSTER und LANGE¹⁾ hergestellt hatte. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß der zugesetzte Schwefel die Zersetzung des Tetrathionates nicht im geringsten beeinflusst, ins-

¹⁾ F. FOERSTER u. F. LANGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 259.

besondere entsteht in Anwesenheit von Schwefel nicht mehr Thio-sulfat als in dessen Abwesenheit.

Tabelle 3

Zersetzung von Penta- und Tetrathionat in Natriumcarbonatlösung bei 20°
Lösungsvolumen 250 cm³ ¹⁾

Vers. Nr.	<i>t</i> Std.	Millimole in 250 cm ³									
		zu Beginn					zur Zeit <i>t</i>				
		Na ₂ CO ₃	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	Σ
29	1	15	0,70	5,34	—	—	2,15	1,95	0	5,25	2,39
30	5,3	15	0,70	5,34	—	—	0,97	1,56	0,54	7,77	3,10
31	1	15	—	—	6,11	0,31	—	4,64	1,06	1,82	—
32	5,75	15	—	—	6,11	0,31	—	3,21	1,70	3,53	—
33	1	37,5	0,74	5,27	—	—	1,73	0,74	0,40	7,56	2,68
34	5	37,5	0,74	5,27	—	—	0,19	1,18	0,29	10,59	2,74
35	1	37,5	0,74	5,27	6,06	0,48	2,60	5,04	0,74	9,56	0,87
36	5	37,5	0,74	5,27	6,06	0,48	0,76	4,12	1,09	15,46	0,88
37	6	37,5	—	—	6,03	—	—	1,60	2,53	5,59	—
38	5,3	37,5	—	—	6,03	—	—	1,64	2,26	5,58	—

Aus all dem folgt, daß Pentathionat in Natriumcarbonatlösung nicht auf dem Wege über Schwefel und Tetrathionat, sondern unmittelbar in Thiosulfat übergeht. Auch in Alkalihydroxydlösung entsteht zweifellos ein großer Teil des Thiosulfates unmittelbar aus Pentathionat. Der Ausdruck „unmittelbar“ soll natürlich nicht bedeuten, daß die Umwandlung von Pentathionat in Thiosulfat kinetisch in einer Stufe erfolgen muß. Im Gegenteil sprechen gute Gründe dafür, daß die Reaktion (7) stufenweise über dieselbe labile Zwischenverbindung verläuft, die nach den ausgedehnten Untersuchungen von FOERSTER und seinen Mitarbeitern²⁾ bei der Bildung von Pentathionat aus Thiosulfat eine Rolle spielt (vgl. S. 403).

Die Reaktionen (6) und (7) stellen also unabhängige Arten des primären Zerfalles von Pentathionat vor. Beide Reaktionen sind umkehrbar.

Für Reaktion (6) ergibt sich die Umkehrbarkeit aus der Tatsache, daß Tetrathionat in saurer Lösung leicht unter Aufnahme von Schwefel in Pentathionat überzugehen vermag. Auf die Umkehrbarkeit der Reaktion (6) ist die Erscheinung zurückzuführen, daß eine tetrathionathaltige Pentathionatlösung auf Zusatz von

¹⁾ Alle Lösungen wurden von vornherein mit 5 cm³ 0,03 n-LaCl₃ versetzt.

²⁾ Vgl. z. B. F. FOERSTER u. Gg. STÜHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 1.

Alkalilauge oder Alkalicarbonat viel weniger Schwefel abscheidet als eine reine Pentathionatlösung. Wie groß dieser Effekt ist, zeigen die Versuche 33—36 (Tabelle 3). Man führte die Versuche mit einem Pentathionat aus, das 0,74 Millimole Hexathionat enthielt. Auf Zusatz von Natriumcarbonat schieden sich in Abwesenheit von $S_4O_6^{2-}$ ungefähr 2,7 Milliatome Schwefel ab, von denen 0,74 Milliatome auf den Zerfall des Hexathionates zurückzuführen sind (Versuche 33, 34). In Anwesenheit ungefähr der äquivalenten Menge Tetrathionat ging die Schwefelabscheidung auf 0,87—0,88 Milliatome zurück (Versuche 35, 36). Da auch hier wieder 0,74 Milliatome Schwefel vom Zerfall des Hexathionates herrühren, ist also die Bildung von Schwefel aus Pentathionat fast vollständig verhindert worden. Aus Spalte 8 der Tabelle ist weiter zu entnehmen, daß Tetrathionat den Zerfall des Pentathionates sehr merklich verzögert. Die Wirkung des Tetrathionates besteht demnach in einer Linksverschiebung und verlangsamten Einstellung des Gleichgewichtes (6). Dadurch wird ermöglicht, daß in Anwesenheit von Tetrathionat ein bedeutend größerer Teil des Pentathionates als sonst nach (7) in Thiosulfat übergeht. Mit einem Überschuß an Tetrathionat versetzte Pentathionatlösungen bleiben nach dem Zufügen von Natriumcarbonat durch viele Stunden vollkommen klar. Man wird dies vielleicht verwenden können, um Hexa- neben Pentathionat zu bestimmen.

Daß Reaktion (7) umkehrbar ist, ergibt sich aus den Untersuchungen von PRAKKE und STIASNY¹⁾ über die Einwirkung von Säuren auf Thiosulfat. Die Autoren zeigten, daß Thiosulfat bei $p_H = 3,0$ zu mehr als 90% in Pentathionat übergeht. Die Umwandlung erfolgt allerdings sehr langsam. In stärker saurer Lösung wird die Polythionatbildung von der rasch verlaufenden Zersetzung des Thiosulfates in Schwefel und Bisulfit zurückgedrängt. Bei $p_H \geq 4$ konnten PRAKKE und STIASNY keine Umwandlung von Thiosulfat in Polythionat beobachten. Sie nahmen daher an, daß das Gleichgewicht (7) bei $p \geq 4$ auf der Thiosulfatseite liege. In unseren Versuchen machte sich aber Thiosulfatbildung aus Pentathionat erst in alkalischer Lösung in größerem Umfange bemerkbar, so daß man schließen mußte, das Gleichgewicht (7) liege erst im alkalischen Gebiet auf der Thiosulfatseite. Die Ursache für die Unstimmigkeit ist offenbar in der sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit von Thiosulfat in Pentathionat und umgekehrt in dem Bereich zwischen ungefähr $p_H = 9$ und $p_H = 4$ zu suchen.

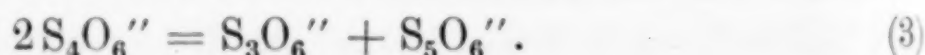
¹⁾ F. PRAKKE u. E. STIASNY, Rec. Trav. Pays-Bas 52 (1933), 615.

Tabelle 4

Zersetzung von Kaliumtetrathionatlösung bei 50°
Lösungsvolumen 100 cm³

Vers. Nr.	p_H	t Std.	Millimole S_4O_6''			Entstanden Millimole						p_K
			zu Be- ginn	zur Zeit t	daher Ab- nahme	S_2O_6''	S_3O_6''	S_2O_3''	$(SO_3''H')$	SO_4''	Σ	
39	13,7	1	8,48	0	8,48	0	2,20	11,92	4,30	Spur	0	—
40	12,0	21	8,48	0	8,48	0	2,62	12,55	0,14	1,14	0	—
41	11,5	1	8,46	2,43	6,03	0	3,36	7,21	0,03	0	0	0,3
42	8,9	21	8,48	3,89	4,59	1,35	2,61	1,62	0	0,37	0,69	1,8
43	8,9	48	8,48	1,88	6,60	0,92	1,98	4,25	0	3,45	3,97	1,9
44	8,9	73	8,48	1,04	7,44	0,48	1,32	5,94	0	5,53	5,97	1,9
45 ¹⁾	7	25	8,11	3,65	4,46	1,49	2,11	1,65	0	1,10	0,55	1,9
46	5,6	24	8,48	5,68	2,80	1,42	0,62	0,57	0	0,62	0	2,1
47	5,6	48	8,48	3,35	5,13	1,26	1,59	2,60	0	2,25	2,29	2,1
48	5,6	72	8,48	1,67	6,81	1,53	1,54	3,05	0,65	4,34	4,34	2,0
49	4,6	21	8,48	7,41	1,07	0,50	0,43	0,20	0	Spur	0	2,5
50	4,6	46	8,48	4,84	3,64	1,61	1,71	0,98	0	Spur	0	2,1
51	4,6	70	8,48	2,27	6,21	1,66	2,01	3,02	0,21	2,10	2,02	2,1
51 a	3,8	15	8,49	8,33	0,16	—	—	—	—	—	0	3,2
52	3,8	36	8,49	7,54	0,95	0,19	0,53	0,65	0	Spur	0	3,2
53	3,8	153	8,49	6,30	2,19	0,66	0,37	1,41	0	0,83	0	3,1
54	1,0	149	8,49	8,04	0,45	0,23	0,20	0	0	Spur	0	3,8
55	0,3	43	8,48	8,24	0,24	Analysen- ergebnisse unsicher			0	Spur	0	3,5
56	0,3	110	8,48	7,09	1,39				0	Spur	0	3,2
57	—0,4	45	8,48	8,06	0,42				0?	Spur	0	3,3
58	—0,4	116	8,48	7,28	1,20				0?	Spur	0	3,5
59	—0,7	22	8,49	6,47	2,02	0,99	0	0	1,70	0,68	0,60	2,3
60	—0,7	164	7,49	0,43	8,06	2,20	0	0	5,14	6,90	10,0	2,1

Tetrathionat. Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die Zersetzungsverhältnisse bei Tetrathionat verwickelter sind als bei Penta- oder Hexathionat. Immerhin kann man deutlich erkennen, daß bei $p_H \leq 8,9$ der bekannte Zerfall in Tri- und Pentathionat stattfindet:

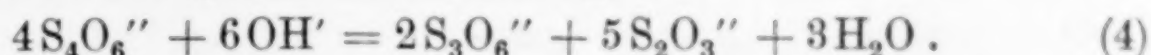


In Versuch 54, in welchem die Analyse im Anfangsstadium der Zersetzung erfolgte, ist die Gleichung (3) genau erfüllt. In den anderen Versuchen treten neben den Primärprodukten mitunter sehr beträchtliche Mengen Thiosulfat, Sulfat und meist auch Schwefel auf. Die verhältnismäßig rasche Umwandlung der Primärprodukte ist zu erwarten, weil das nach (3) gebildete Gemisch der drei Polythionate nach früheren Untersuchungen ein labiles Gebilde dar-

¹⁾ Versuch 45 ist in Natriumacetat-Essigsäurelösung von $p_H = 7$ ausgeführt. In 0,5 n-NaCl oder in reinem Wasser ausgeführte Parallelversuche ergaben viel kleinere Zersetzungsgeschwindigkeiten (vgl. S. 405 Fußnote 2).

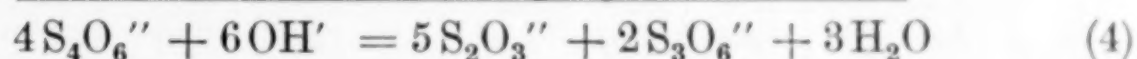
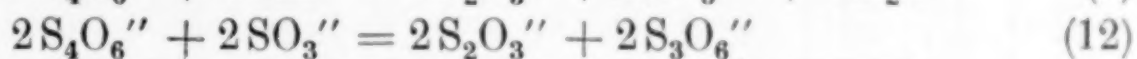
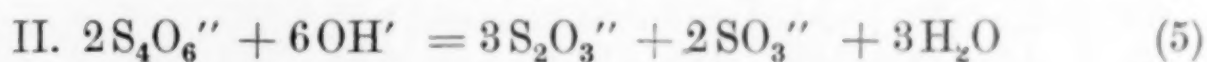
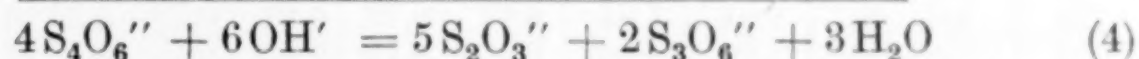
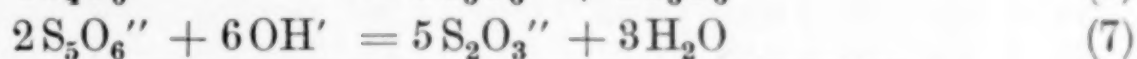
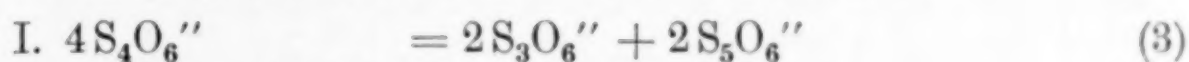
stellt, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit durch das beim Zerfall entstehende Thiosulfat noch weiter erhöht wird¹⁾.

In 0,5 n-NH₃ ($p_H = 11,5$, Versuch 41) entspricht die Zersetzung des Tetrathionates genau der Gleichung:



Wie S. 407 gezeigt wurde, wird diese Gleichung bei Raumtemperatur auch in Na₂CO₃-Lösung genau erfüllt. In dem bei 50° in Na₂CO₃-Lösung ausgeführten Versuch 40 ist ein Teil des zunächst entstandenen Trithionates bereits unter Bildung von Thiosulfat, Sulfat und etwas Sulfit weiter zerfallen.

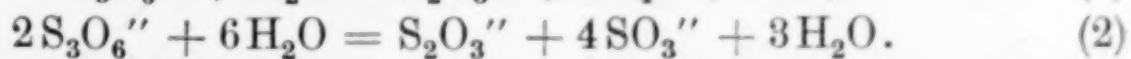
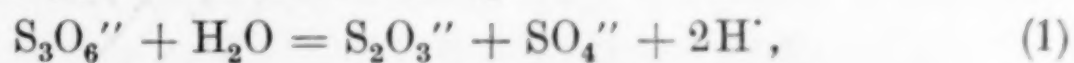
Reaktion (4) muß stufenweise verlaufen, und zwar kommen nach S. 400 folgende zwei Reaktionswege in Betracht:



In schwach alkalischer Lösung ist die Reaktionsfolge II nach den S. 407 angeführten Versuchen ausgeschlossen. In diesen Lösungen findet daher sehr wahrscheinlich die Umwandlung I statt. Die Voraussetzungen für diesen Reaktionsweg sind gegeben, denn S. 409 ist nachgewiesen worden, daß Pentathionat in Anwesenheit von Tetrathionat in Na₂CO₃-Lösung quantitativ im Sinne der Gleichung (7) in Thiosulfat übergeht.

In stark alkalischer (NaOH-)Lösung dürfte auch die Umsetzung II eine geringe Rolle spielen, denn in dieser Lösung zerfällt Tetrathionat primär nach (5).

Trithionat. Die in Tabelle 5 zusammengestellten Versuche bestätigen die bekannte Tatsache, daß Trithionat nach den Reaktionen (1) und (2) zu zerfallen vermag:



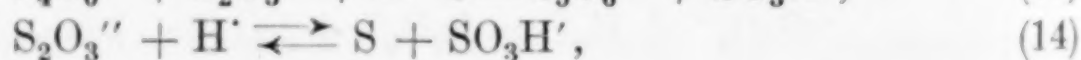
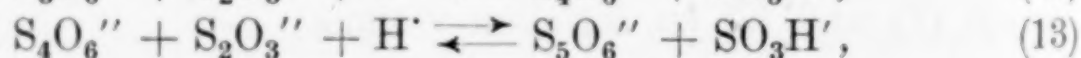
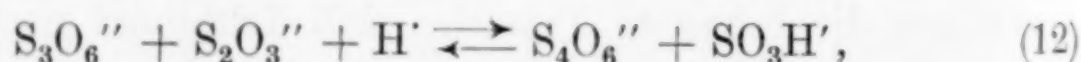
Reaktion (2) vollzieht sich fast nur in Alkalilauge, während Reaktion (1) bei $p_H \leq 12,0$ festzustellen ist. Zwischen $p_H = 8,9$

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 43 und 226.

Tabelle 5
Zersetzung von Kaliumtrithionatlösung bei 50°
Lösungsvolumen 100 cm³

Vers.- Nr.	p_{H}	t Std.	Millimole $\text{S}_3\text{O}_6''$			Entstanden Millimole						p_{K}
			zu Be- ginn	zur Zeit t	daher Ab- nahme	$\text{S}_2\text{O}_3''$	SO_4''	SO_3'' ($\text{SO}_3\text{H}'$) ¹⁾	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{S}_5\text{O}_6''$	S	
61	13,7	1	8,10	2,51	5,59	2,63	0	10,18	0	0	0	0,3
62	13,4	1	8,10	5,52	2,58	1,49	0	4,71	0	0	0	0,8
63	13,4	2,5	8,86	3,91	4,95	2,67	0	8,65	0	0	0	0,9
64	12,0	24	8,93	2,49	6,44	5,64	5,76	0,59	0	0	0	1,6
65	12,0	44	8,93	1,68	7,25	6,95	7,32	0,48	0	0	0	1,8
66	12,0	96	8,93	0,47	8,46	8,19	8,23	0,44	0	0	0	1,9
67	8,9	24	6,40	2,78	3,62	3,75	3,75	0	0	0	0	1,8
68	8,9	48	6,40	0,74	5,66	5,58	5,64	0	0	0	0	1,7
69	8,4	19	8,89	3,90	4,99	5,11	5,21	0	0	0	0	1,7
70	8,4	37	8,89	1,93	6,96	7,28	7,47	0	0	0	0	1,8
71	8,4	60	8,89	0,97	7,92	7,72	7,97	0	0	0	0	1,8
72	5,6	24	8,91	1,94	6,97	6,72	6,87	0,39	0,23	0	0	1,6
73	5,6	48	8,91	0,80	8,11	8,16	8,52	0,10	0,22	0	0	1,7
74	5,6	72	8,91	0,12	8,79	8,54	8,83	0,08	0,15	0	0	1,7
75	4,6	24	8,86	3,92	4,94	4,27	4,38	0,23	0,39	0	0	1,8
76	4,6	48	8,86	2,28	6,58	6,10	6,25	0,4	0,35	0	0	1,9
77	4,6	80	8,86	0,51	8,35	8,00	7,85	0,12	0,20	0	0	1,8
78	3,8	24	8,86	4,70	4,16	2,90	3,03	0,54	0,57	0	0	1,9
79	3,8	72	8,86	1,23	7,63	6,18	6,43	0,29	0,35	0	0	1,9
80	2,2	24	8,86	2,38	6,48	1,25	4,40	2,33	1,87	0,30	0,54	1,6
81	2,2	48	8,86	1,88	6,98	1,50	6,60	2,62	1,33	0,33	2,57	1,9
82	2,2	80	8,86	0,64	8,22	0,89	9,61	2,79	0,99	0,17	5,73	1,9
83	0,3	19	7,81	0,58	7,23	0,14	6,03	4,54	1,20	0,11	4,17	1,2
84	-0,4	1	8,86	6,43	2,43	0	1,75	1,93	0,09	0,55	0,70	0,9
85	-0,4	17	8,86	0,24	8,62	0	5,56	8,90	0,04	1,14	4,16	1,1

und $p_{\text{H}} = 5,6$ ist die Umsetzung nach (1) quantitativ, ohne daß Nebenprodukte in bestimmbarer Menge auftreten. Erst bei $p_{\text{H}} = 4,6$ und $p_{\text{H}} = 3,8$ nimmt die Bildung von Bisulfit und Tetrathionat größeren Umfang an, bei $p_{\text{H}} = 2,2$ kommen Pentathionat und Schwefel als Reaktionsprodukte hinzu. Offenbar bilden sich diese Stoffe nach den Gleichgewichten



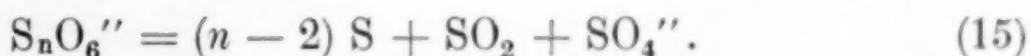
die sich mit zunehmender Azidität immer mehr rechtsseitig verschieben. Bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration liegt das

¹⁾ Ein Teil des in alkalischer Lösung entstandenen Sulfites lag infolge Luftoxydation zur Zeit der Analyse bereits als Sulfat vor. Die Korrektur erfolgte, wie Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 52 angegeben.

Gleichgewicht (13) mehr auf der Thiosulfatseite als (12), daher erscheint Pentathionat erst in stärker saurer Lösung als Tetrathionat.

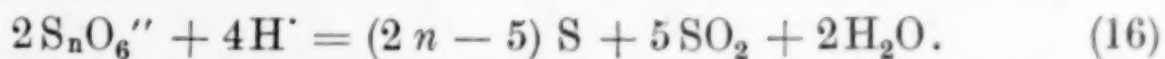
Nach den Untersuchungen von FOERSTER, VOGEL¹⁾, PRAKKE und STIASNY²⁾ ist Thiosulfat in etwa 0,1 n-Lösung bei $p_H > 4$ beständig, erst bei $p_H \leq 4$ verschiebt sich das Gleichgewicht (14) immer mehr nach rechts. Diese Angaben gelten für 11° w. 18°C. Nach eigenen Versuchen liegen die Verhältnisse bei 20° ähnlich. Bei $p_H = 4,6$ blieb Thiosulfat selbst nach 70—90stündigem Erhitzen unzersetzt, während bei $p_H = 3,8$ innerhalb 46 Stunden ungefähr 40% des Thiosulfates zerfielen. Demnach sollte man erwarten, daß schon bei $p_H = 3,8$ Schwefel als Zersetzungsprodukt des Trithionates auftrete. Wie aber Tabelle 5 zeigt, bildet sich Schwefel erst bei $p_H = 2,2$. Offenbar lagert sich der aus dem Gleichgewicht (14) stammende Schwefel in gewisser Menge an Trithionat unter Bildung von Tetra- thionat an.

Zersetzung der Polythionate in stark saurer Lösung: In Salzsäure hinreichender Konzentration tritt bei allen Polythionaten eine plötzliche Abnahme der Beständigkeit ein. Der Zerfall erfolgt unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd, Abscheidung von Schwefel und Bildung von Sulfat. Bei Tri- und Tetra- thionat handelt es sich wahrscheinlich um die bekannte Reaktion:



Ein Teil des entstandenen Schwefels verbindet sich mit dem Ausgangspolythionat unter Bildung von Tetra- bzw. Pentathionat.

Penta- und Hexathionat liefern bei ihrer Zersetzung bedeutend weniger Sulfat als schweflige Säure, eine Tatsache, die schon FOERSTER und HORNIG³⁾ bei ihren Zersetzungsversuchen von Pentathionsäure feststellten. In Übereinstimmung mit diesen Autoren darf man annehmen, daß sich bei den schwefelreichen Polythionaten folgende Reaktion abspiele:



Der Schwefel scheidet sich aus den stark salzsauren Penta- und Hexathionatlösungen in der S. 405 beschriebenen Form ab⁴⁾.

¹⁾ F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 161.

²⁾ F. PRAKKE u. E. STIASNY, Rec. Trav. Pays-Bas **52** (1933), 615.

³⁾ F. FOERSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 135.

⁴⁾ Vgl. dazu O. v. DEINES, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 183. A. KURTENACKER u. E. FÜRSTENAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 265 und 269.

Geschwindigkeit des Polythionatzerfalles

Autokatalyse: FOERSTER und HORNIG¹⁾ beobachteten bereits, daß die Zersetzung neutraler Tetra- und Pentathionatlösungen durch ein Reaktionsprodukt beschleunigt wird. Nach unseren Versuchen äußert sich die Autokatalyse auch in schwach alkalischer und schwach saurer Lösung, nämlich ungefähr zwischen $p_H = 8,9$ und $p_H = 4,5$. Fig. 1 zeigt dies an einigen Beispielen. Man sieht,

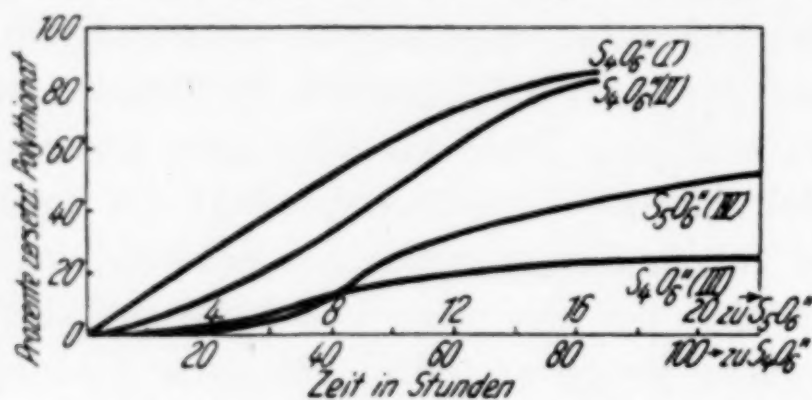


Fig. 1. Zerfall von Tetra- und Pentathionat bei 50°
 Kurve I: S_4O_6''' -Zerfall bei $p_H = 5,6$ (Versuch 46—48)
 „ II: S_4O_6''' -Zerfall bei $p_H = 4,6$ (Versuch 49—51)
 „ III: S_4O_6''' -Zerfall bei $p_H = 3,8$ (Versuch 51a—53)
 „ IV: S_5O_6''' -Zerfall bei $p_H = 4,6$ (Versuch 19—24)

daß die Zersetzungskurven den für autokatalytischen Reaktionsverlauf charakteristischen Wendepunkt aufweisen. In stark alkali-

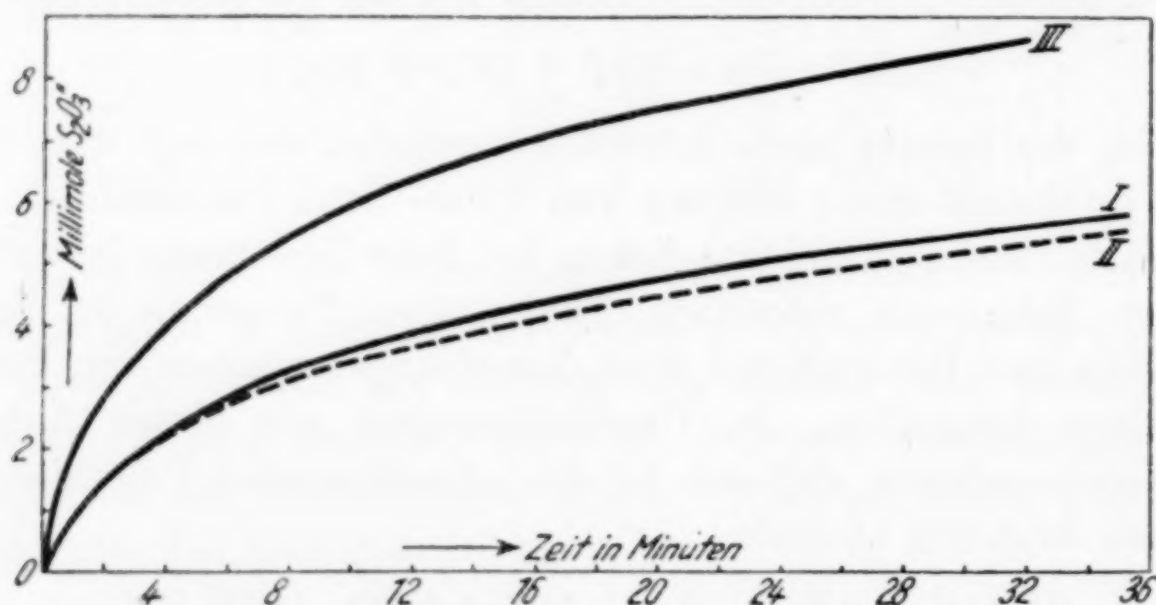


Fig. 2. Zersetzung von Pentathionat in Na_2CO_3 -Lösung bei 25° C.
 250 cm³ Lösung enthielten bei Versuchsbeginn 5 cm³ 0,03 n- $LaCl_3$,
 6,08 Millimole S_5O_6''' , ferner in

- I = 15 Millimole Na_2CO_3 , 0 Millimole S_2O_3''
 II = 15 Millimole Na_2CO_3 , 2,76 Millimole S_2O_3''
 III = 37,5 Millimole Na_2CO_3 , 0 Millimole S_2O_3''

scher Lösung macht sich keine Katalyse bemerkbar, wie man z. B. aus Fig. 2 entnehmen kann, in welcher der Verlauf des Penta-

¹⁾ F. FOERSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 116.

thionatzerfalles in Na_2CO_3 -Lösung bei Raumtemperatur graphisch dargestellt ist. In stark saurer Lösung findet ebenfalls keine Autokatalyse statt (vgl. unten).

Die katalytisch wirksamen Reaktionsprodukte sind Thiosulfat und Schwefel. Thiosulfat ist schon vor mehreren Jahren als Katalysator der Zersetzung von Tetra- und Pentathionat erkannt worden¹⁾. Nach den in Tabelle 6 wiedergegebenen Versuchen 86—92 und

Tabelle 6
Einfluß von Thiosulfat und Schwefel auf den Polythionatzerfall

Versuchs-Nr.	p_{H}	Temp. °C	Vol. cm ³	t Std.	Millimole									
					zu Beginn				zur Zeit t					
					$\text{S}_6\text{O}_6^{''}$	$\text{S}_5\text{O}_6^{''}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{''}$	S	$\text{S}_6\text{O}_6^{''}$	$\text{S}_5\text{O}_6^{''}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{''}$	$\text{S}_3\text{O}_6^{''}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ ²⁾	$\text{S}^{2)}$
86	4,6	50	100	1,15	0,24	7,94	—	—	Unveränd.	0	0	0	0	Spur
87	4,6	50	100	1,15	0,24	7,94	0,97	—	0	3,00	4,81	0,41	0,07	5,49
88	5,6	50	100	1,1	0,24	7,94	—	—	Unveränd.	0	0	0	0	Spur
89	5,6	50	100	1,2	0,24	7,94	0,97	—	0	2,82	5,02	0,35	0,04	5,80
90	8,9	25	250	5,25	—	6,50	—	—	—	6,5	0	0	Spur	Spur
91	8,9	25	250	5,07	—	6,50	0,49	—	—	3,86	2,38	0,26	0,08	2,15
92	8,9	25	250	5,0	—	6,50	0,98	—	—	3,13	3,09	0,11	0,06	2,69
93	11,9	20	250	1	—	6,18	—	—	—	0,80	1,50	0,24	8,87	2,11
94	11,9	20	250	1	—	6,18	6,06	—	—	0,75	1,33	0,52	8,78	2,16
95	11,9	20	250	1	—	6,18	12,12	—	—	0,60	1,59	0,45	8,54	2,41
96	8,9	20	225	1,4	5,94	—	—	—	3,91	2,21	0	0	0	n. b.
97	8,9	20	225	1,4	5,94	—	7,57	—	0	2,60	3,00	0,62	0,12	9,87
98	8,9	20	225	1,3	5,94	—	15,14	—	0	2,24	3,27	0,66	0,09	10,43
99	0,3	50	100	89,3	1,86	6,07	—	—	1,62	6,33	0	0	0	n. b.
100	0,3	50	100	89,3	1,86	6,07	—	0,49	1,58	6,33	0	0	0	0,21
101	4,6	50	100	4,5	—	8,28	—	—	—	8,05	n. b.	0	0	0,19
102	4,6	50	100	4,5	—	8,27	—	0,97	—	4,56	3,42	0,99	Spur	3,92
103	5,6	50	100	6,75	—	8,27	—	—	—	3,63	4,37	n. b.	0,12	4,70
104	5,6	50	100	5,75	—	8,27	—	0,97	—	3,35	4,67	0,40	0,1	4,69
105	8,9	25	250	5,25	—	6,50	—	—	—	6,5	0	0	Spur	Spur
106	8,9	25	250	5,2	—	6,50	—	0,49	—	6,5	0	0	Spur	Spur
107	8,9	25	250	5,15	—	6,50	—	0,98	—	6,5	0	0	Spur	Spur

96—98 äußert sich seine Wirkung in dem Bereiche zwischen $p_{\text{H}} = 8,9$ und $p_{\text{H}} = 4,6$. In 0,3 n- Na_2CO_3 -Lösung verursacht Thiosulfat keine Beschleunigung des Pentathionatzerfalles. Infolge Linksverschiebung des Gleichgewichtes (7) (S. 407) tritt eine etwas verminderte Neu-

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 225.
²⁾ Die zu Beginn zugesetzten Mengen $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ oder S sind von den zur Zeit t festgestellten Werten abgezogen.

bildung von $S_2O_3^{2-}$ und eine entsprechend vermehrte Zersetzung des Pentathionates unter S-Abscheidung nach (6) ein. Man erkennt dies aus den Versuchen 93—95 der Tabelle 6 und aus den Kurven I und II der Fig. 2. Versuche bei $p_H < 4,6$ wurden nicht angestellt, da Thiosulfat sich schon bei $p_H = 4$ zu zersetzen beginnt.

Die katalytische Wirksamkeit des Schwefels ist auf einen sehr engen p_H -Bereich beschränkt. Bei $p_H = 8,9$ und $p_H = 0,3$ ist der Schwefel ohne Einfluß, bei $p_H = 5,6$ ist nur eine geringe Wirkung festzustellen (Versuche 99, 100, 103—107). Den größten katalytischen Einfluß besitzt der Schwefel bei $p_H = 4,5$. In Versuch 101 zerfielen in Abwesenheit von Schwefel in $4\frac{1}{2}$ Stunden etwa 4% des angewandten Pentathionates, in Versuch 102 aber, in Anwesenheit von ungefähr 1 Millimol Schwefel 45%. Die gleiche Menge Thiosulfat bewirkt allerdings, daß schon in einer Stunde 63% Pentathionat zerfallen (Versuch 87)¹⁾.

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration: In den Versuchen der Tabellen 1, 2, 4, 5 wurde unter Gleichhaltung der sonstigen Bedingungen nur die Wasserstoffionenkonzentration geändert. Die Versuche lassen also den Einfluß dieses Faktors auf die Zersetzungsgeschwindigkeit unmittelbar, allerdings nicht anschaulich erkennen. Wir suchten deshalb nach einem für die graphische Darstellung geeigneten Maß der Zerfallsgeschwindigkeit und entschieden uns schließlich dafür, die Geschwindigkeitskoeffizienten 1. Ordnung zu verwenden, denn die geschwindigkeitsbestimmenden Zersetzungsreaktionen des Trithionates und jene der höheren Polythionate außerhalb des Bereiches der Autokatalyse sind sehr wahrscheinlich monomolekular. Innerhalb dieses Gebietes weisen die Geschwindigkeitskoeffizienten 1. Ordnung aber auch hinreichende Konstanz auf, wenn die Umsetzung so weit fortgeschritten ist, daß die Katalysatormenge nicht mehr sehr zunimmt (vgl. z. B. Versuche 22—24, Tabelle 2). Die Geschwindigkeitskoeffizienten 1. Ordnung K wurden nach der Gleichung $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet. In der Gleichung bedeuten a und $a-x$ die Konzentrationen des angewendeten Polythionates zu Beginn der Umsetzung und zur Zeit t . Die K -Werte ändern sich bei Änderung der Wasserstoffionenkonzentration und beim Übergang von einem Polythionat zum anderen um mehrere

¹⁾ Der zu den Versuchen verwendete Schwefel wurde nach dem S. 207 angeführten Verfahren von F. FOERSTER u. F. LANGE hergestellt.

Zehnerpotenzen. Es erwies sich deshalb als zweckmäßig, für die graphische Darstellung an Stelle der Geschwindigkeitskoeffizienten K die „Geschwindigkeitsexponenten p_K “ zu verwenden, die sich aus der Beziehung $p_K = -\log K$ ergeben. Die p_K -Werte sind in den letzten Spalten der Tabellen 1, 2, 4, 5 angeführt und auf der Ordinate in Fig. 3 aufgetragen. Die Abszisse in Fig. 3 enthält die Wasserstoffexponenten p_H . Die Zersetzungskurven der höheren Polythionate sind im Bereich der Autokatalyse gestrichelt, um anzudeuten, daß der Verlauf hier nicht ganz sicher ist.

Aus dem Diagramm in Fig. 3 ist folgendes zu entnehmen: Trithionat zersetzt sich innerhalb eines großen p_H -Bereiches, nämlich

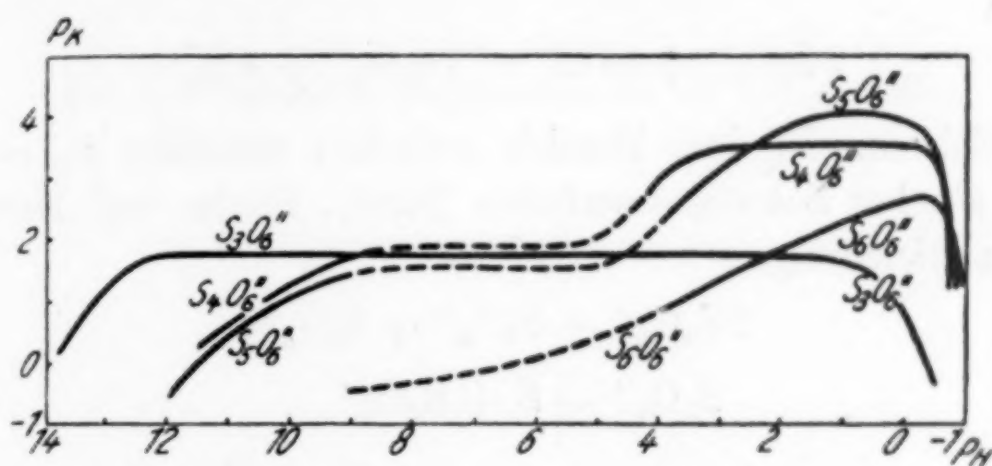
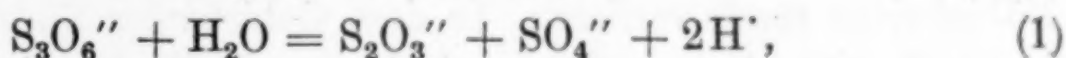
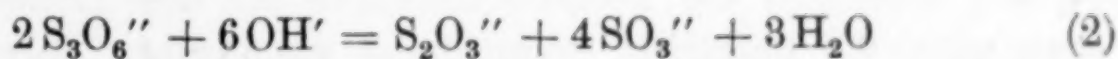


Fig. 3. Zersetzungskurven der Polythionate

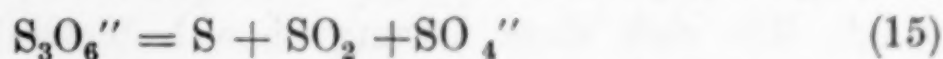
ungefähr zwischen $p_H = 12$ und $p_H = 2-1$ mit praktisch gleichbleibender Geschwindigkeit. Längs dieses Kurventeiles vollzieht sich nach dem oben Gesagten die Reaktion



deren Geschwindigkeit also unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration ist. In stark alkalischer und stark saurer Lösung nimmt die Stabilität des Trithionates plötzlich ab. Im alkalischen Gebiet hängt dies damit zusammen, daß an Stelle der Reaktion (1) der Sulfitzerfall nach



tritt, dessen Geschwindigkeit offenbar mit steigender Hydroxylionenkonzentration zunimmt. In stark saurer Lösung liegt, wie S. 413 angegeben, sehr wahrscheinlich Zerfall nach der Gleichung

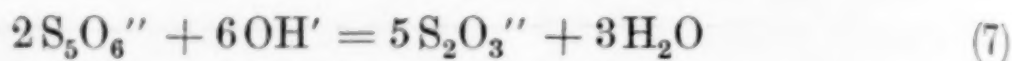


vor.

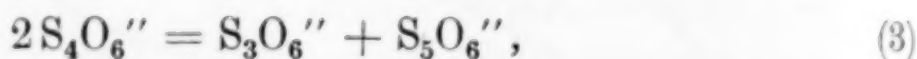
Die Zersetzungskurven von Tetra-, Penta- und Hexathionat haben ähnliche Gestalt. Die Beständigkeit aller drei Polythionate

nimmt von der alkalischen Lösung ausgehend zuerst rasch, dann langsamer, schließlich wieder rasch zu. Nach Durchlaufen eines Beständigkeitsmaximums vollzieht sich in stark Mineralsaurer Lösung ein scharfer Abfall in der Stabilität. Das Beständigkeitsmaximum liegt in etwa 0,1 n-HCl bis 2,5 n-HCl, und zwar verschiebt es sich mit steigendem Schwefelgehalt des Polythionates etwas gegen höhere Aziditäten.

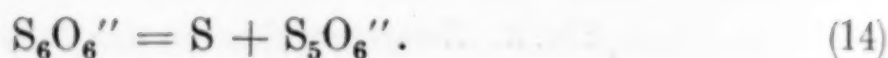
Untersucht man den Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Beständigkeitskurven und den früher besprochenen Reaktionen, so ergibt sich folgendes: Der Abfall in der Beständigkeit von Tetra- und Pentathionat im alkalischen Gebiet ist auf das Eintreten der Reaktion



zurückzuführen. In dem Bereich zwischen ungefähr $p_{\text{H}} = 8,9$ und nicht zu starker Salzsäure zerfallen Tetra-, Penta- und Hexathionat nach den Gleichungen



bzw.



Der Kurvenverlauf in diesem Gebiet hängt damit zusammen, daß die zwischen $p_{\text{H}} = 8,9$ und $p_{\text{H}} = 4,5$ katalytisch wirksamen Stoffe Thiosulfat und Schwefel bei Erhöhung der Azidität ihre katalytischen Fähigkeiten rasch verlieren. In dem Gebiete der Stabilitätsabnahme in stark Mineralsaurer Lösung treten an Stelle der oben angeführten Zerfallsreaktionen die Umsetzungen (15) und (16) (vgl. S. 413).

In bezug auf die relative Beständigkeit der Polythionate untereinander bestätigt Fig. 3 die bekannte Tatsache, daß Trithionat im alkalischen Gebiet das beständigste Polythionat ist. Bei ungefähr $p_{\text{H}} = 9$ schneidet die Tetrathionatkurve die des Trithionates. Bis etwa $p_{\text{H}} = 2,5$ übertrifft Tetrathionat die übrigen Polythionate an Beständigkeit, in noch stärker saurer Lösung tritt Pentathionat an seine Stelle. Eine Lösung von Pentathionat in 0,5 n-HCl ist die beständigste Polythionatlösung überhaupt. Wie Versuch 26 in Tabelle 2 zeigt, läßt sich diese Lösung ohne bedeutende Zersetzung durch etwa drei Wochen auf 50° erhitzen. Diese maximale Beständigkeit besitzt Pentathionat aber nur, wenn es sehr rein und besonders auch frei von Tetrathionat ist. Schon eine Beimengung von ungefähr

10% Tetrathionat setzt die Beständigkeit in 0,5 n-HCl auf den für reines Tetrathionat geltenden Wert herab.

Hexathionat ist in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung sehr leicht zersetzlich. Die Lösung in 0,5 n- $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ z. B. zerfällt bei 50° in 15 Minuten zu 80%, in einer Stunde vollständig. Bis etwa $p_{\text{H}} = 2,3$ bleibt Hexathionat das unbeständigste Polythionat, dann wird es rasch viel beständiger als Trithionat, in starker Salzsäure übertrifft es sogar Penta- und Tetrathionat an Beständigkeit.

Brünn, *Deutsche technische Hochschule, Institut für analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1935.

Über gemischte Polyhalogenide des Titans

Von G. P. LUTSCHINSKY

(unter Mitwirkung von A. I. LICHATSCHewa)

Mit einer Figur im Text

Gemischte Polyhalogenide von Elementen sind Verbindungen, die ein Atom eines positiven Elementes und mehrere Atome verschiedener Halogene enthalten, wobei die Gesamtzahl der Atome der Halogene eine größere ist, als es der Valenz des positiven Elementes entsprechen würde. Von derartigen Substanzen sind gut bekannt die Verbindungen der einwertigen^{1) 2)} und zweiwertigen^{2) 3)} Metalle, wie z. B.: KJCl_2 , KJBr_2 , RbBrCl_2 , RbBr_2Cl , RbJCl_2 , RbJBrCl , RbJBr_2 , CsBrCl_2 , CsBr_2Cl , CsJCl_2 , CsJBrCl , CsJBr_2 , CsJ_2Br , LiJCl_4 , NaJCl_4 , KJCl_4 , RbJCl_4 , CsJCl_4 , $\text{Ca}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Be}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Mn}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Co}(\text{JCl}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{JCl}_4)_2$; desgleichen auch Phosphor- und Antimonverbindungen: $\text{PJCl}_6^{1)}$, $\text{PBr}_4\text{Cl}_3^{4)}$, $\text{PBr}_5\text{Cl}_2^{5)}$, $\text{PBr}_5\text{Cl}_3^{4)}$, $\text{PBr}_7\text{Cl}_2^{6)}$, $\text{PBr}_8\text{Cl}_3^{4) 6)}$, $\text{SbJ}_2\text{Cl}_7^{7)}$, $\text{SbJ}_3\text{Cl}_8^{8)}$, $\text{SbBrF}_5^{8) 9)}$, $\text{SbJF}_5^{9)}$, $(\text{SbF}_5)_2\text{J}^{7)}$.

Über die Konstitution der gemischten Polyhalogenide wurden verschiedene Meinungen ausgesprochen. Gegenwärtig überwiegt die Ansicht, daß die gemischten Polyhalogenide durch Addition eines oder mehrerer Halogenmoleküle oder einer Halogenverbindung an ein normales Halogenid^{1) 10)} entstehen. Gestützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß sich aus Verbindungen von dem Typus

¹⁾ H. L. WELLS u. H. L. WHEELER, Journ. Am. chem. Soc. (3) **43** (1892), 475; H. L. WELLS, Z. anorg. Chem. **1** (1892), 85, 442.

²⁾ H. L. WELLS u. H. L. WHEELER, Journ. Am. chem. Soc. (3) **44** (1892), 42; Z. anorg. Chem. **2** (1892), 255.

³⁾ R. WEINLAND u. F. SCHLEGELMILCH, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 134.

⁴⁾ A. MICHAELIS, Ber. **5** (1872), 412.

⁵⁾ A. L. STERN, Journ. chem. Soc. **49** (1882), 819.

⁶⁾ PRINVAULT, Compt. rend. **74** (1872), 868.

⁷⁾ F. EPHRAIM, Anorg. Chemie 1929.

⁸⁾ O. RUFF, Ber. **42** (1909), 4023.

⁹⁾ O. RUFF, Ber. **39** (1906), 4310.

¹⁰⁾ A. GEUTHER, Lieb. Ann. **240** (1887), 72.

$\text{Me}(\text{JCl}_4)$ durch Bearbeitung mit Tetrachlormethan Jodtrichlorid extrahieren läßt¹⁾: $\text{Me}(\text{JCl}_4) = \text{MeCl} + \text{JCl}_3$.

Da die Moleküle der Halogene und der Verbindungen der Halogene miteinander aus einer geraden Anzahl von Atomen bestehen, ist bei den gemischten Polyhalogeniden die Gesamtzahl der Halogenatome um eine gerade Zahl größer als beim normalen Halogenid. In der Tat haben wir es mit Verbindungen mit drei, fünf, sieben und neun Halogenatomen zu tun. Die letzten zwei Typen lassen sich betrachten als Additionsprodukte von Halogenmolekülen oder von Halogenverbindungen an das Pentahalogenid²⁾. Außer den genannten Verbindungen gibt es aber auch Di-, Tetra- und Hexaverbindungen. Sie lassen sich betrachten als Additionsprodukte normaler Halogenide an Polyhalogenide, als Verbindungen zwischen Polyhalogeniden oder als Additionsprodukte mehrerer Halogenidmoleküle an ein Halogen²⁾.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Titan-tetrachlorid und Brom. Die Reaktionen zwischen Titan-tetrachlorid und Chlor bzw. Jod wurden schon untersucht.

BILTZ und MEINECKE³⁾ fanden, daß das Titan-tetrachlorid sich mit flüssigem Chlor in jedem Verhältnis vermischt. Bei der thermischen Analyse der Gemische fanden diese Autoren, daß die Schmelzbarkeitskurve bei -108° einen eutektischen Punkt für 56,5% Chlor (87,5 Atom-% Chlor) aufweist. Irgendwelche definierte Verbindungen von dem Typus $\text{TiCl}_{(4+x)}$ ließen sich nicht nachweisen.

Das Jod löst sich in Titan-tetrachlorid unter Violettfärbung auf. NEGISCHI, DONNALLY und HILDEBRAND⁴⁾ bestimmten die Löslichkeitsverhältnisse. Die auf Grund ihrer Daten konstruierte Löslichkeitskurve zeigt, daß auch in diesem Falle ein eutektischer Punkt vorhanden ist, der dem Gefrierpunkte des reinen Titan-tetrachlorids mit einem sehr geringen Prozentsatz von Jod naheliegt.

Definierte Verbindungen von dem Typus TiJ_xCl_4 lassen sich auch hier nicht nachweisen.

Das System $\text{TiCl}_4\text{--Br}_2$ gelangte nicht zur Untersuchung.

¹⁾ Vgl. Anmerkung 3 S. 420.

²⁾ WERNER-PFEIFFER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1923, S. 100, 101.

³⁾ W. BILTZ u. E. MEINECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 1.

⁴⁾ G. R. NEGISCHI, L. H. DONNALLY u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 4793.

Das analoge System: $\text{CCl}_4\text{-Br}_2$ wurde von SAMESCHIMA und HIRAMATSU¹⁾ untersucht. Die Autoren fanden, daß die Schmelzkurve bei $-47,6^\circ$ und 14% Brom einen unscharfen eutektischen Punkt hat. Definierte Verbindungen ließen sich nicht nachweisen.

Die Schmelzkurve des Systems $\text{TiCl}_4\text{-Br}_2$

Zur Untersuchung gelangten Präparate von Titan-tetrachlorid mit einer Schmelztemperatur von $-23,0^\circ$ und von Brom mit einer Schmelztemperatur von $-7,3^\circ$. Das Titan-tetrachlorid mischt sich mit Brom in jedem Verhältnis; es entstehen dabei leicht bewegliche Mischungen von intensiv roter Färbung. Wir bestimmten die Gefrier-temperaturen von 32 Mischungen mit verschiedenem Brom-gehalt.

Die Zubereitung der Mischung erfolgte in einem trockenen Glas-gefäße, das mit einem Thermometer für niedere Temperaturen ver-sehen wurde. Die Abkühlung der Mischung erfolgte unter energischem Rühren. Als Kältemischung diente ein Gemisch aus Eis und Am-moniumnitrat oder aus fester Kohlensäure und Äther. Die Thermo-meter wurden kontrolliert am schmelzenden Eise und am schmelzen-den chemisch reinen Sulfurylchlorid (Schmelztemperatur $-54,1^\circ$).

Wir notierten die Temperatur, bei der die Ausfrierung der Kri-stalle begann (Abnahme der Geschwindigkeit der Temperatursenkung); daraufhin wurde das Gefäß nach weiterer Abkühlung aus der Kältemischung herausgenommen und die Temperatur der voll-ständigen Auflösung der Kristalle notiert. Die Operation wurde einige Male wiederholt, und zwar bis zu dem Zusammenfallen der Temperaturen: des Anfangs der Gefrierung und der vollständigen Auflösung. Eine Unterkühlung ließ sich dabei vermeiden. In einigen Fällen führten wir die Abkühlung weiter und notierten die Tempe-ratur der vollständigen Gefrierung (Aufhören der Temperatursenkung bei fortgesetzter Abkühlung).

Nach der Messung der Schmelztemperatur wurde die Mischung an der Luft erwärmt und einer Analyse unterworfen. Die eingewogene Mischung wurde in ein geschlossenes Gefäß mit 10% Schwefelsäure und 1% Kaliumbromid gebracht. Die Flüssigkeit wurde für 1 Stunde stehen gelassen und dann in einen Meßkolben übergeführt, aus dem die Entnahme abgemessener Mengen zur Bestimmung des freien Broms und Titans erfolgte.

¹⁾ J. SAMESCHIMA u. T. HIRAMATSU, Bull. chem. Soc. Japan 9 (1934), 260.

Die Bestimmung des Broms erfolgte nach dem jodometrischen Verfahren. Zur Bestimmung des Titans bedienten wir uns des kolorimetrischen Verfahrens von WELLER¹⁾, dessen Anwendung aber sich insofern komplizierte, als die Färbung der mit Wasserstoffperoxyd (in Gegenwart von Säure) bearbeiteten Lösung in Gegenwart von Brom und von Bromiden nicht nur durch das sechswertige Titan, sondern auch durch das freie Brom bedingt wird. Es wurde von uns ein spezielles Verfahren zur Befreiung der zu kolorimetrierenden Flüssigkeit von Brom mittels Extraktion mit Chloroform ausgearbeitet²⁾.

Die Bestimmung erfolgte folgendermaßen. Wir versetzten 25 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 25 cm³ einer 5%-Wasserstoff-superoxydlösung in 10%-Schwefelsäure. Wir ließen diese Mischung eine halbe Stunde stehen, überführten sie dann in einen trockenen Scheidetrichter und schüttelten sie eine halbe Stunde lang mit 50 cm³ Chloroform. Nach dem Abstehen wurde die das ganze Brom enthaltende Chloroformschicht abgeschieden und die Extraktion noch einmal wiederholt. Die Intensität der Färbung der wäßrigen Schicht wurde dann mit der Farbintensität der Standardlösung im Kolorimeter verglichen.

Auf Grund der gefundenen Mengen von Titan und Brom wurde die Zusammensetzung der Mischung (% des TiCl₄ und % des Broms) berechnet.

Tabelle 1

Nr.	Gew.-% TiCl ₄	Gew.-% Br ₂	t ₁ °	t ₂ °	Nr.	Gew.-% TiCl ₄	Gew.-% Br ₂	t ₁ °	t ₂ °
1	100,0	0,0	-23,0	-23,0	18	65,7	34,3	-39,5	—
2	96,95	3,05	-24,5	—	19	63,3	36,7	-37,8	—
3	93,1	6,9	-27,5	-47	20	59,1	40,9	-35,0	-44,5
4	86,4	13,6	-33,8	—	21	53,75	46,25	-32,2	—
5	82,2	17,8	-40,1	-47,5	22	46,75	53,25	-28,4	—
6	79,8	20,2	-44,8	—	23	40,95	59,05	-24,1	-44
7	78,85	21,15	-46,5	—	24	37,9	62,1	-21,1	—
8	78,3	21,7	-47,6	-47,6	25	37,25	62,75	-20,3	-20,3
9	76,9	23,1	-45,7	—	26	35,4	64,6	-21,4	-24
10	73,75	26,25	-43,0	-47,5	27	32,7	67,3	-23,2	—
11	70,35	29,65	-41,9	-41,9	28	31,9	68,1	-24,0	-24,0
12	69,85	30,15	-42,7	—	29	31,4	68,6	-23,0	—
13	69,4	30,6	-43,5	—	30	29,1	70,9	-21,1	-24
14	69,0	31,0	-44,2	-44,2	31	21,35	78,65	-16,7	—
15	68,55	31,45	-43,5	—	32	12,2	87,8	-12,6	-23,5
16	67,9	32,1	-42,5	—	33	4,25	95,75	-9,2	—
17	67,1	32,9	-41,0	-44	34	0,0	100,0	-7,3	-7,3

¹⁾ A. WELLER, Ber. 15 (1882), 25, 92; Z. analyt. Chem. 23 (1884), 410.

²⁾ G. P. LUTSCHINSKY u. A. I. LICHATSCHewa, Z. analyt. Chem. 1935.

Die Resultate der Messungen der Gefriertemperaturen der Titantetrachlorid-Bromgemische sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Neben der Temperatur des Beginns der Gefrierung t_1 sind in einzelnen Fällen auch die Temperaturen der eutektischen Kristallisation t_2 angeführt.

Das Zustandsdiagramm gibt Fig. 1.

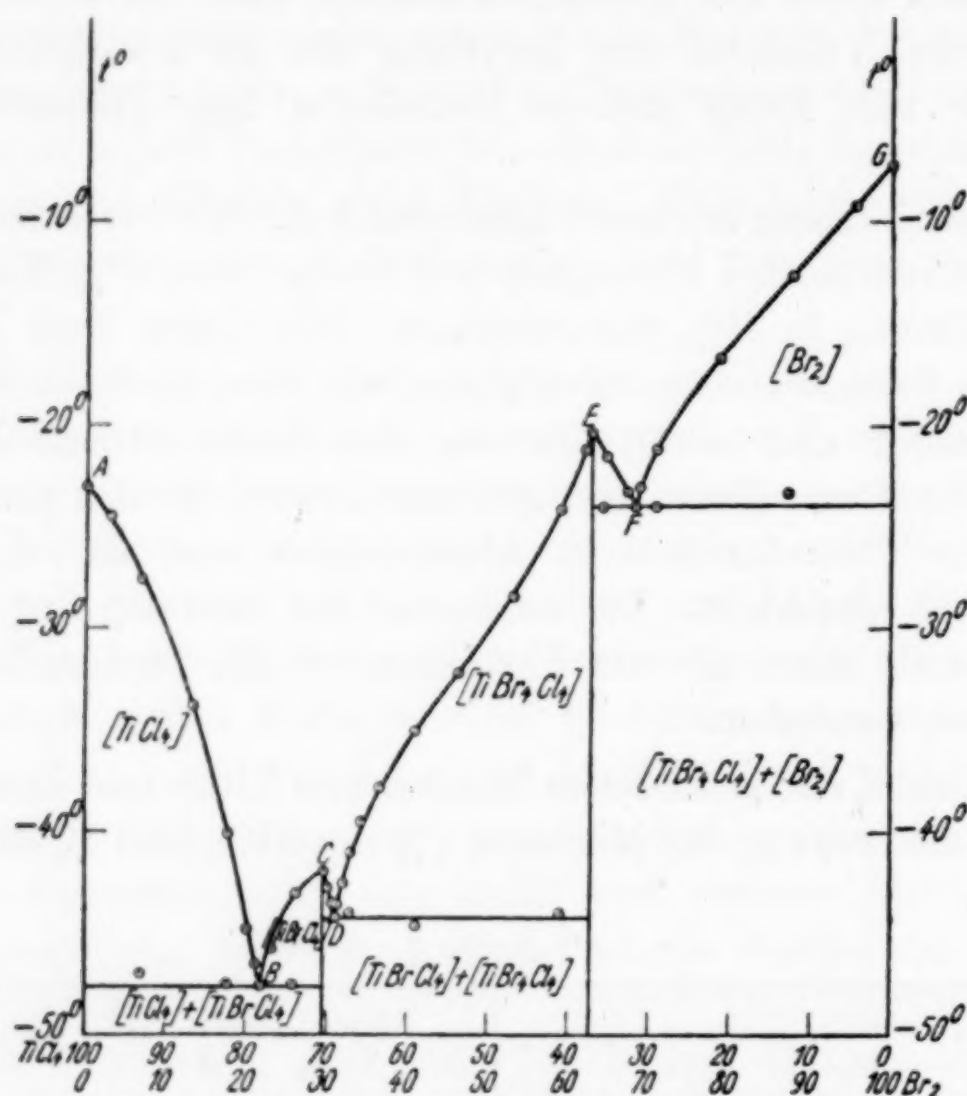


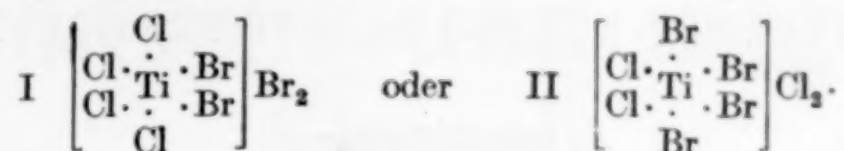
Fig. 1

Auf der Kurve AB scheiden sich gelblichweiße Kristalle des Titantetrachlorids aus; auf der Kurve BCD scheiden sich orangebraune Kristalle mit 29,64 % Brom aus; auf der Kurve DEF bilden sich dunkelrote Kristalle mit 62,75% Brom; auf der Kurve FG schwarze rhomboedrische Bromkristalle.

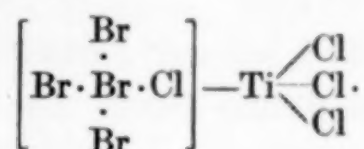
Besprechung der Ergebnisse

Die thermische Analyse des Systems $\text{TiCl}_4\text{-Br}_2$ zeigte, daß in diesem System zwei definierte Verbindungen gebildet werden; die eine enthält 50,0 Atom-% Brom, entsprechend der Formel TiBrCl_4 , die zweite 80,0 Atom-% Brom der Formel TiBr_4Cl_4 .

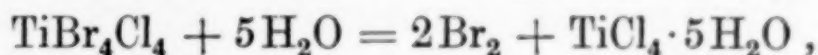
Die Verbindung TiBr_4Cl_4 ist PBr_7Cl_2 und SbJ_2Cl_7 völlig analog. Im Einklang mit der Koordinationstheorie¹⁾ können wir ihr die folgenden Formeln zuschreiben:



Die der Formel II entsprechende Struktur ist aber wenig wahrscheinlich, denn es ist kaum anzunehmen, daß bei der Bildung dieser Verbindung eine Störung der Gleichwertigkeit der Chloratome vor sich geht. Wahrscheinlich ist auch die der typischen Pentahalogenidform entsprechende Struktur:

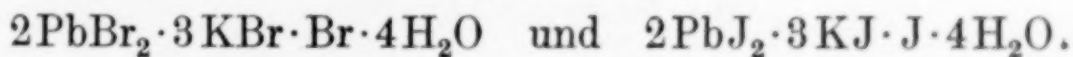


Es ist hervorzuheben, daß in der Verbindung TiBr_4Cl_4 das Brom mit TiCl_4 sehr lose verbunden ist. Beim Erwärmen und bei Einwirkung von Wasser wird sofort freies Brom abgeschieden. Die Wirkung des Wassers führt zur Bildung des Hydrats:



dessen Hydrolyse dann auf gewöhnlichem Wege vor sich geht²⁾.

Bei der anderen Verbindung TiBrCl_4 handelt es sich um die Angliederung eines Halogenatoms, was, wie die Angliederung einer ungeraden Anzahl von Halogenatomen überhaupt, für Polyhylogenide ganz ungewöhnlich ist. Analoge Verbindungen gibt es aber auch für Phosphor und Antimon: PBr_5Cl_3 ³⁾, SbBrF_5 ^{4) 5)}, SbJF_5 ⁵⁾ und $(\text{SbF}_5)_2\text{J}^6)$, welche ebenfalls schwer zu deuten sind. Auch sonst sind Fälle bekannt, in denen es sich ebenfalls um Angliederung eines einzigen Halogenatoms handelt⁷⁾.



Alle diese Analogien sind indessen nicht imstande, die Konstitution von TiBrCl_4 zu deuten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir es hier nicht mit einer einfachen, sondern mit einer verdoppelten

¹⁾ Vgl. Anmerkung 2 S. 421.

²⁾ G. P. LUTSCHINSKY, Titan-tetrachlorid (russ.) 1935.

³⁾ Vgl. Anmerkung 4 S. 420.

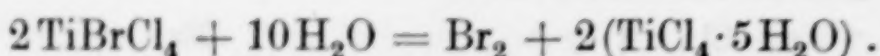
⁴⁾ Vgl. Anmerkung 8 und 9 S. 420.

⁵⁾ Vgl. Anmerkung 9 S. 420.

⁶⁾ Vgl. Anmerkung 7 S. 420.

⁷⁾ H. L. WELLS, Z. anorg. Chem. 4 (1893), 346.

Formel zu tun haben. Beim Erwärmen und bei der Einwirkung von Wasser wird auch von TiBrCl_4 , wie von TiBr_4Cl_4 , Brom abgespalten.



Schlußfolgerungen

1. Titan-tetrachlorid mischt sich mit Brom in jedem Verhältnis.
2. Die Schmelzkurve des Systems $\text{TiCl}_4\text{-Br}_2$ hat 3 eutektische und 2 singuläre Punkte.
3. Im System $\text{TiCl}_4\text{-Br}_2$ werden zwei Molekularverbindungen gebildet: TiBrCl_4 und TiBr_4Cl_4 .
4. Beim Erwärmen und bei der Einwirkung von Wasser spalten TiBrCl_4 und TiBr_4Cl_4 das ganze Brom ab.
5. Die kolorimetrische Bestimmung des Titans läßt sich auch in Gegenwart von Bromverbindungen durchführen, und zwar nach Entfernung des Broms mittels Chloroformextraktion.

Moskau.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1935.

5

ung
ab-

nis.
che

gen

en

in
nt-

n-

7.